

# Direkte partielle Oxidation von Methan bei höherem Druck und die Auswirkung von Additiven

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und  
Verfahrenstechnik

der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

**Fikri Şen**

aus

Ankara / Türkei

Referent: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Burak Atakan

Korreferent: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Olaf Deutschmann

Tag der mündlichen Prüfung: 16.01.2017



*Für meinen Sohn Mert und  
für meine Eltern Macide und Hayri.*



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Duisburg-Essen in der Zeit von Januar 2010 bis Juni 2015. An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein erster Dank gebührt Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Burak Atakan für das entgegengebrachte Vertrauen dieses interessante Thema unter seiner Leitung bearbeiten zu dürfen. Besonders geschätzt habe ich den gewährten wissenschaftlichen Freiraum, die fachliche Unterstützung und Ratschläge, welche stets zur Verbesserung dieser Arbeit beigetragen haben. Durch die Chance zur Teilnahme an einer Reihe internationaler und nationaler Konferenzen hat er mir die Möglichkeit gegeben, meinen wissenschaftlichen Horizont zu erweitern, danke auch dafür.

Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Olaf Deutschmann danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Ein besonderer Dank gebührt Frau Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Tina Kasper, für die Betreuung meiner Arbeit, für die sehr gute fachliche Unterstützung und Diskussionen, für die unzähligen Stunden im Massenspektrometer-Labor bis zur späten Stunde und für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Danke Tina.

Herrn Dr. rer. nat. Ulf Bergmann danke ich für die Betreuung meiner Arbeit und die Einweisung in die Massenspektrometrie.

Herrn Dr.-Ing. Erdal Akyildiz danke ich für die technische Unterstützung im Labor. Dank ihm wusste ich sehr schnell, wie man an seltene Bauteile bzw. Werkzeuge kommt.

Herrn Dipl.-Ing. Valerius Venzik danke ich für die gute Atmosphäre und die gemeinsame Zeit im Büro, mit ihm hatte ich viel Spaß bei der Arbeit.

Anton Ditmann und Stefan Haferkamp danke ich für die tolle Unterstützung im Labor.

Andreas Görnt und Stephan Steinbrink standen mir bei technischen, elektroni-

schen und IT-Problemen immer freundlich zur Seite.

Meinem Nachfolger in der Forschergruppe Herrn M.Sc. Dennis Kaczmarek danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Den Herren Dipl.-Ing. Daniel Stenders und Dipl.-Ing. Dennis Roskosch danke ich für die schöne Zeit am Lehrstuhl.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung des Projekts.

Der deutschen Sektion des Combustion Institute e.V. danke ich für die zahlreichen und großzügigen Reisestipendien, die mir die Teilnahme an Konferenzen ermöglicht haben.

Auch allen anderen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Technische Thermodynamik danke ich für die tolle Zeit. In Erinnerung bleiben werden mir unsere Weihnachtsfeiern und die gemeinsamen Fußballspiele in der Sporthalle.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinem Bruder, die mir stets den Freiraum für meine Entscheidungen gegeben und mich auf dem einmal eingeschlagenen Weg immer unterstützt haben.

Mein größter Dank gilt meiner Frau Asiye und meinem Sohn Mert für die liebevolle Unterstützung, für das entgegengebrachte Verständnis und für den Verzicht auf so manche gemeinsame Zeiten.

# Zusammenfassung

Die partielle homogene Oxidation von Methan in stationären Maschinen wäre bei ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit interessant zur gekoppelten preisgünstigen Erzeugung von Grundchemikalien wie Synthesegas, Formaldehyd, Methanol, Ethan, Ethen und weiteren hochwertigen Nutzchemikalien und der Abgabe von Wärme und Arbeit. Die Umsetzung des Brennstoffs mit dem Ziel, mehrere Größen, wie Arbeit, Wärme und Chemikalien, gleichzeitig auszugeben, wird auch Polygeneration genannt. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die kinetischen Grundlagen des Prozesses sowohl experimentell als auch theoretisch zu untersuchen. Die Oxidation von Methan und Reaktionsmischungen aus Methan und geringen Anteilen von Ethan, Propen und Dimethylether als Additiv wurden unter brennstoffreichen Verhältnissen ( $\phi = 20,00 - 22,25$ ), bei hohen Drücken (6 bar), bei hohen Temperaturen ( $T = 531 - 1030 \text{ K}$ ) und langen Verweilzeiten ( $\tau = 4,5 - 14,3 \text{ s}$ ) in einem Strömungsrohrreaktor mit Kolbenströmung untersucht. Darüber hinaus wurde auch die partielle Oxidation von Methan bei einem stöchiometrischen Verhältnis von  $\phi = 2$  und die partielle Oxidation von Ethan bei  $\phi = 17,50$  untersucht. Die Experimente wurden in einem extern beheizten und von einem Edelstahlrohr ummantelten Quarzrohrreaktor durchgeführt. Der Strömungsrohrreaktor wurde kontinuierlich verbessert. Die Gaszusammensetzung der Produkte wurde mit einem Flugzeit-Massenspektrometer analysiert.

Die experimentellen Ergebnisse wurden mit Hilfe von Vergleichsmessungen in Kaltgasgemischen quantifiziert und mit den Ergebnissen aus den Modellierungen, welche auf Simulationen mit Elementarreaktionsmechanismen beruhen, verglichen. Weiterhin wurde das Potential zur Aktivierung der Methanumsetzung mit Ethan, Propen und Dimethylether als Additive untersucht.

Die detaillierte Analyse der Reaktionskinetik zeigt, dass die partielle Oxidation von Methan sehr stark durch die Bildung und durch den Verbrauch von OH-Radikalen beeinflusst wird. Der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt im Reak-

tionsnetzwerk ist die Umsetzung des Methans mit dem Hydroxyl-Radikal. Die Bildung von Methanol wird durch hohe Drücke begünstigt. Die Konzentrationen der anderen Chemikalien wie CO, H<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> steigen mit der Reaktionstemperatur an.

Ethan als Additiv zeigt keinen Aktivierungseffekt bei den Experimenten. Es wird lediglich die Produktverteilung leicht in Richtung Ethen verschoben. Des Weiteren steht Ethan in Konkurrenz mit dem Methan beim Verbrauch der wichtigen OH-Radikale bei der Startreaktion.

In den Experimenten mit Propen als Additiv startet die Umsetzung bei niedrigeren Temperaturen und die C<sub>1</sub>-Chemie wird beeinflusst. Die Konzentration für das Zwischenprodukt Methanol, sowie die Molanteile von Formaldehyd und Kohlenmonoxid steigen durch Propenzusatz in die Eduktgas Mischung. Die Erhöhung der Propenkonzentration als Additiv erhöht die Ausbeute an Methanol.

Dimethylether als Additiv zeigt bei niedrigen Reaktionstemperaturen eine hohe Reaktivität und senkt die Starttemperatur. Eine weitere Erhöhung der DME-Konzentration in der Reaktionsmischung hat keinen Einfluss auf die Starttemperatur. Jedoch steigt durch DME-Zusatz die OH-Konzentration signifikant an.

Der Vergleich der experimentellen Daten mit der Simulation zeigt, dass die Konzentrationsverläufe grundsätzlich korrekt erfasst werden, jedoch die absoluten Molanteile Abweichungen aufweisen. Die detaillierte Analyse der Reaktionskinetik zeigt, dass die Startreaktion von Methan mit dem Hydroxyl-Radikal bei allen Experimenten eine wichtige Rolle spielt.

Angeichts der geringeren Reaktivität von Methan unter 1000 K ist die Zugabe von Additiven zum Gasgemisch ein gangbarer Weg, um die Starttemperatur zu senken und die partielle Oxidation von Methan attraktiver für die Erzeugung von Basischemikalien zu machen. Die experimentellen Ergebnisse in dieser Arbeit liefern wertvolle Daten zur Validierung von Reaktionsmechanismen in der Forschergruppe.



# Abstract

Partial homogeneous oxidation of methane within stationary engines may be one concept for conversion of available energy to alternatively mechanical energy, heat and additional useful chemicals like syngas, formaldehyde, methanol or higher hydrocarbons. The conversion of fuel with the goal of producing several quantities simultaneously, such as valuable chemicals, heat and work is often called polygeneration. The present study aims to investigate these reactions experimentally and theoretically. Methane oxidation and the oxidation of mixtures of methane and small amounts of ethane, propene and dimethyl ether as additives were studied under fuel-rich conditions ( $\phi = 20,00 - 22,25$ ) at high pressures (6 bar) and high temperatures ( $T = 531 - 1030$  K) for long residence times ( $\tau = 4,5 - 14,3$  s) in a plug flow tubular reactor. In addition, the partial oxidation of methane was also studied at  $\phi = 2$  with DME as additive and the partial oxidation of ethane at  $\phi = 17,50$ . The resistively heated reactor consists of an inner quartz tube and an outer tube of stainless steel due to safety reasons. The reactor was continuously improved. The gas compositions were determined experimentally by time-of-flight mass spectrometric analysis for different reactor temperatures.

The experimental results are quantified by comparison to calibration measurements in cold gas mixtures and were compared to kinetic simulations of the methane conversion using literature mechanisms to assess how well the data are reproduced for these uncommon reaction conditions. The potential for activating the methane conversion reactions with ethane, propene and dimethyl ether as additives was investigated.

The detailed study of the reaction kinetics shows that the partial oxidation of methane is influenced by the formation as well as the consumption of OH radicals. The rate limiting step is the reaction of methane with the hydroxyl radical. The formation of methanol is favored by the higher pressures. The other chemicals such as CO, H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> increase with the reaction temperature.

Ethane as additive has no activating effect in the experiments and only slightly shifts the product distribution towards ethene production. Furthermore, ethane competes with methane for the important OH radicals in the initial reaction.

In the experiments with propene as additive, the conversion starts at lower temperatures and influences the C<sub>1</sub> chemistry. The intermediate concentration of the methanol and the mole fractions of formaldehyde and carbon monoxide also increase by adding propene in the initial mixture. Increasing the concentration of propene as additive causes an increase in the methanol yield.

Dimethyl ether as additive shows a high reactivity at low reaction temperatures and decreases the initial reaction temperature. Raising the DME concentration in the reaction mixture has no effect on the initiation temperature. However, the OH concentration increases significantly by adding DME.

The comparison of the experimental data with the simulations shows that the general trends are typically captured correctly, however absolute mole fractions are sometimes reproduced poorly. The detailed analysis of reaction kinetics shows that the initiation reaction of the methane with the hydroxyl radical plays an important role in all experiments.

Given the low reactivity of methane at temperatures below 1000 K the addition of additives to the gas mixture seems to be a viable way to reduce the initiation temperatures and make partial oxidation of methane more attractive for the production of base chemicals. The experimental results in this study provide valuable data for validation of reaction mechanisms in the research group.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Aufgabenstellung und Zielsetzung . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Literaturübersicht . . . . .	5
2.1.1	Rückblick . . . . .	5
2.1.2	Stand der Forschung . . . . .	7
2.2	Partielle Oxidation von Methan . . . . .	10
2.2.1	Einfluss der Temperatur . . . . .	11
2.2.2	Einfluss des Drucks . . . . .	12
2.2.3	CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> -Verhältnis . . . . .	14
2.2.4	Verdünnung mit Inertgas . . . . .	16
2.2.5	Auswirkung von Additiven . . . . .	17
2.2.6	Oberflächenreaktionen . . . . .	20
2.3	Reaktionskinetik homogener Gasphasenreaktionen . . . . .	22
2.3.1	Reaktionsgeschwindigkeit . . . . .	22
2.3.2	Temperaturabhängigkeit der kinetischen Parameter . . . . .	24
2.3.3	Druckabhängigkeit der kinetischen Parameter . . . . .	26
2.3.3.1	Dreikörperreaktion . . . . .	26
2.3.3.2	Reaktionsgeschwindigkeit im Fall-Off-Bereich . . . . .	27
2.4	Massenspektrometrie . . . . .	28
2.4.1	Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie . . . . .	30
2.4.2	Reflektron und Ionenextraktion . . . . .	32
2.4.3	Elektronenstoß-Ionisation . . . . .	33
2.4.4	Detektion . . . . .	34

<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau und Durchführung</b>	<b>37</b>
3.1	Funktionsweise des verwendeten ToF-MS . . . . .	37
3.1.1	Kalibrationsmessungen . . . . .	39
3.1.1.1	Direkte Kalibration . . . . .	40
3.1.1.2	Indirekte Kalibration . . . . .	41
3.1.2	Datenauswertung und Fehlerabschätzung . . . . .	43
3.2	Strömungsrohrreaktor . . . . .	47
3.2.1	Temperaturprofil . . . . .	51
3.2.2	Beschreibung der Strömungsbedingungen . . . . .	52
3.2.2.1	Bestimmung der Transportdaten . . . . .	54
3.2.2.2	Strömungsform im Rohrreaktor . . . . .	56
3.2.2.3	Axiale Dispersion und Kolbenströmung . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Modellierung des Strömungsrohrreaktors</b>	<b>63</b>
4.1	Berechnung der thermodynamischen Daten . . . . .	63
4.2	Berechnung des Strömungsrohrreaktors . . . . .	65
4.3	Verwendete Reaktionsmechanismen . . . . .	67
4.3.1	Reaktionsmechanismus von Glarborg . . . . .	69
4.3.2	Reaktionsmechanismus USC Mech Version II . . . . .	70
4.3.3	Reaktionsmechanismus von Burke et al. . . . .	71
4.3.4	Reaktionsmechanismus von Yasunaga et al. . . . .	71
4.3.5	Reaktionsmechanismus von Zhao et al. . . . .	72
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>73</b>
5.1	Übersicht der Experimente . . . . .	73
5.2	Vergleich der Experimente mit der Simulation . . . . .	75
5.2.1	$\text{CH}_4 + \text{O}_2$ Experiment im Reaktor_1 . . . . .	76
5.2.2	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$ Experimente . . . . .	79
5.2.3	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$ Experimente . . . . .	82
5.2.4	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$ Experiment . . . . .	86
5.2.5	$\text{CH}_4 + \text{O}_2$ Experiment im Reaktor_2 . . . . .	88
5.2.6	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{DME}$ Experimente . . . . .	90
5.3	Hauptreaktionspfade bei der $\text{CH}_4$ -Oxidation . . . . .	94
5.4	Einfluss der Additive . . . . .	100
5.4.1	Effekt von $\text{C}_2\text{H}_6$ auf die $\text{CH}_4$ -Oxidation . . . . .	100

5.4.2	Effekt von $C_3H_6$ auf die $CH_4$ -Oxidation . . . . .	105
5.4.3	Effekt von DME auf die $CH_4$ -Oxidation . . . . .	111
5.5	Hauptreaktionspfade bei der $C_2H_6$ -Oxidation . . . . .	116
5.6	Vergleich der Experimente . . . . .	119
5.6.1	Die Methanolsekktivität . . . . .	119
5.6.2	Reaktionsstarttemperatur der Experimente . . . . .	121
5.7	Experimente bei $\phi = 2$ . . . . .	123
5.7.1	DME und $CH_4$ -Umsatz bei niedriger Temperatur: 633 K . . .	128
5.7.2	DME und $CH_4$ -Umsatz bei höherer Temperatur: 787 K . . .	131
5.7.3	Vergleich der $CH_4$ -Umsetzung mit und ohne DME . . . . .	133
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>139</b>
<b>A</b>	<b>Python-Skripte</b>	<b>147</b>
A.1	Skript zur Berechnung der Molanteile . . . . .	147
A.2	Skript für die Reaktionsflussanalysen . . . . .	153
A.3	Skript für die Sensitivitätsanalysen . . . . .	159
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>165</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Allgemeiner schematischer Aufbau eines Massenspektrometers . . . .	29
2.2	Schematischer Aufbau eines einfachen linearen Flugzeitmassenspek- trometers . . . . .	31
2.3	Schematischer Aufbau eines Reflektron Flugzeitmassenspektrometers	33
2.4	Schematische Darstellung einer Multi-Channel-Plate und einer lineare Elektronenvervielfacherröhre . . . . .	35
3.1	Rohdatenspektrum des Produktgases aus dem Experiment . . . . .	38
3.2	Direkte Bestimmung der Kalibrationsfaktoren $k$ für die Spezies $H_2$ und $CO$ . . . . .	41
3.3	Energiescan-Messung für $CH_4$ zur Bestimmung des Fragmentierungs- musters . . . . .	43
3.4	Energiescan-Messung für $CH_4$ zur Bestimmung des Fragmentierungs- musters . . . . .	44
3.5	Verlauf der $O_2$ -Konzentration zum Vergleichen der Kalibrationsfaktoren	46
3.6	Schematische Darstellung des Strömungsrohrreaktors und Foto vom experimentellen Aufbau, Reaktor_1 . . . . .	48
3.7	Schematische Darstellung des Strömungsrohrreaktors und Foto vom Reaktor mit den Kupferhalbschalen, Reaktor_2 . . . . .	49
3.8	Temperaturprofil Reaktor_1 entlang des Strömungsrohrreaktors . . .	51
3.9	Temperaturprofil Reaktor_2 entlang des Strömungsrohrreaktors . . .	52
3.10	Axiale Dispersion in Abhängigkeit von der Bodenstein-Zahl . . . . .	59
3.11	Verweilzeitverteilung nach dem Dispersionsmodell . . . . .	60
4.1	Schematische Darstellung des Strömungsrohrreaktors mit dem Bi- lanzraum $\Delta V$ . . . . .	66
4.2	Schematischer Ablauf der Simulation in der Python-Umgebung . . . .	67

5.1	Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation A (Ar/CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> ) . . . . .	77
5.2	Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation B (Ar/CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ) . . . . .	80
5.3	Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation C (Ar/CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ) . . . . .	81
5.4	Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation D (Ar/CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) . . . . .	83
5.5	Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation E (Ar/CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) . . . . .	84
5.6	Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation F (Ar/C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> ) . . . . .	87
5.7	Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation G (Ar/CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> ) . . . . .	89
5.8	Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation H (Ar/CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /DME) . . . . .	91
5.9	Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation I (Ar/CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /DME) . . . . .	92
5.10	Reaktionsflussanalysen bei der CH <sub>4</sub> -Oxidation im Experiment A bei 697 K und 751 K . . . . .	96
5.11	Ausschnitt aus der Reaktionsflussanalyse bei der CH <sub>4</sub> -Oxidation im Experiment A bei 863 K . . . . .	97
5.12	Sensitivität des OH-Radikals auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment A . . . . .	98
5.13	Reaktionsflussanalysen für das Experiment C mit C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> als Additiv bei 751 K und 863 K . . . . .	101
5.14	Sensitivität des OH-Radikals auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment C . . . . .	103
5.15	Sensitivität des Additivs C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment B und C bei 863 K .	104
5.16	Reaktionsflussanalysen für das Experiment E mit C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> als Additiv bei 751 K und 808 K . . . . .	106
5.17	Sensitivität des OH-Radikals auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment E . . . . .	108



---

5.18	Sensitivität des Additivs $C_3H_6$ auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment D und E bei 751 K . . . . .	109
5.19	Reaktionsflussanalyse für das Experiment I mit DME als Additiv bei 685 K . . . . .	112
5.20	Sensitivität des OH-Radikals auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment I . . . . .	113
5.21	Sensitivität des Additivs DME auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment H und I bei 685 K . . . . .	115
5.22	Reaktionsflussanalysen bei der $C_2H_6$ -Oxidation im Experiment F bei 751 K und 808 K . . . . .	117
5.23	Sensitivität des OH-Radikals auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment F . . . . .	118
5.24	Methanolselektivität als Funktion des Methan- bzw. Ethansumsatzes bei den Experimenten A–I . . . . .	120
5.25	Vergleich der Reaktionsstarttemperaturen bei den Experimenten A–I . . . . .	122
5.26	Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation J ( $Ar/CH_4/O_2$ ) . . . . .	125
5.27	Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation K ( $Ar/CH_4/O_2/DME$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur . . . . .	126
5.28	Reaktionsflussanalysen für das Experiment K mit DME als Additiv bei 633 K . . . . .	129
5.29	Sensitivität des OH-Radikals auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment K bei 633 K . . . . .	130
5.30	Reaktionsflussanalysen für das Experiment K mit DME als Additiv bei 787 K . . . . .	131
5.31	Sensitivitätsvergleich des OH-Radikals auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment K bei 787 K . . . . .	132
5.32	Reaktionsflussanalysen für das Experiment J bei 889 K . . . . .	134
5.33	Sensitivitätsvergleich des OH-Radikals auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment K bei 787 K und Experiment J bei 889 K . . . . .	135
5.34	Vergleich der simulierten OH-Konzentrationen im Experiment J ohne Additiv bei 889 K und Experiment K bei 787 K mit Additiv . . . . .	136



# Tabellenverzeichnis

3.1	Reynolds-Zahlen bei den Experimenten . . . . .	57
5.1	Übersicht der durchgeführten Experimente . . . . .	74
5.2	Übersicht der Reaktionsmechanismen, mit denen die experimentellen Ergebnisse simuliert und verglichen werden . . . . .	75



# Abkürzungsverzeichnis

## Lateinische Formelzeichen

$a$	Dreikörperfaktor	—
$a, b, c$	Koeffizienten (Umrechnung der Flugzeit auf Masse)	—
$a$	Troe-Parameter	—
$a_i$	Regressionsfaktor	—
$A$	Ausbeute	%
$A$	chemische Spezies	—
$A$	Gerätefaktor	—
$Bo$	Bodensteinzahl	—
$c$	molare Konzentration	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
$c, d, n$	Konstanten im Fall-Off-Bereich	—
$c_M$	molare Konzentration der Mischung	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
$c_p$	spezifische Wärmekapazität	$\frac{\text{J}}{\text{K mol}}$
$d$	gesamtfeldfreie Driftstrecke	m
$d_R$	Rohrdurchmesser	m
$D$	Bindungsdissoziationsenergie	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
$\mathcal{D}$	binärer Diffusionskoeffizient	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
$D$	Dispersionskoeffizient	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
$e$	Elementarladung = $1,602\,177\,33 \cdot 10^{-19}$	A s = C
$E$	Energie	J
$E$	Verweilzeitverteilung	—
$E_A$	Aktivierungsenergie	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
$EI$	Ionisierungsenergie	eV
$E_{kin}$	kinetische Energie	J
$E_{pot}$	potentielle Energie	J
$E_s$	elektrische Feldstärke	$\frac{\text{V}}{\text{m}}$

$f(E)$	Verteilungsfunktion der Ionisationsenergie	—
$F$	Ausbreitungsfaktor	—
$F$	intermolekulare Wechselwirkungskräfte	N
$F_c$	Funktion der Temperatur	—
$\Delta G$	freie Reaktionsenthalpie	J
$h$	spezifische Enthalpie	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
$\Delta H$	Enthalpie	J
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
$IP$	Ionisationspotential	eV
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	verschieden
$k_i$	Kalibrationsfaktor für die Spezies $i$	—
$K$	Gleichgewichtskonstante	verschieden
$L$	Reaktorlänge	m
$L_E$	Einlaufstrecke	m
$m$	Masse	kg
$\dot{m}$	Massenstrom	$\frac{\text{kg}}{\text{s}}$
$m/z$	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis	—
$\Delta m$	Halbwertsbreite der Signalintensität	m
$M$	Reaktion $M$	—
$M$	Molekulargewicht	$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$
$MD_i$	Massendiskriminierungsfaktor der Masse $i$	$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$
$n$	Anzahl von Atomen	—
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom	$\frac{\text{mol}}{\text{s}}$
$N$	Spezies $N$	—
$p$	Druck	bar
$P_i$	Parameter der Sensitivitätsanalyse	—
$Q_R$	Ionisationsquerschnitt der reaktiven Spezies	$\text{m}^2$
$Q_S$	Ionisationsquerschnitt der stabilen Spezies	$\text{m}^2$
$r$	Abstand	m
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{ s}}$
$R$	universelle Gaskonstante = 8,314	$\frac{\text{J}}{\text{K mol}}$
Re	Reynoldszahl	—
$R_m$	Auflösung des Massenspektrometers	—
$s$	spezifische Entropie	$\frac{\text{J}}{\text{K mol}}$

$s$	Strecke im Beschleunigungsfeld	m
$S$	Selektivität	%
$S_{i,r}$	relative Sensitivitätskoeffizient	—
$Sc$	Schmidt-Zahl	—
$S_i$	Signalintensität der Spezies $i$	—
$SW$	Anzahl der Einzelmessungen (sweeps)	—
$S/V$	Oberfläche zu Volumenverhältnis	$\frac{1}{m}$
$\Delta S$	Entropie	$\frac{J}{K}$
$t$	Zeit	s
$T$	Temperatur	K
$T^*$	Troe-Parameter	K
$T^{**}$	Troe-Parameter	K
$T^{***}$	Troe-Parameter	K
$u$	Strömungsgeschwindigkeit	$\frac{m}{s}$
$U$	Umsatz	%
$U_B$	Spannung in der Beschleunigungsstrecke	V
$v$	Geschwindigkeit	$\frac{m}{s}$
$V$	Volumen	m <sup>3</sup>
$x$	Stoffmengenanteil	—
$x_{BS}$	elektrische Beschleunigungsstrecke	m
$x_{OF}$	Ortsfokus	m
$xs_i$	Ionisationsquerschnitt der Spezies $i$	m <sup>2</sup>
$y$	Stoffmengenanteil in der Gasphase	—
$Y_i$	Systemantwort bei der Sensitivitätsanalyse	—
$z$	Ladungszahl	—

## Griechische Formelzeichen

$\beta$	Temperaturexponent	—
$\Delta\sigma_{abs}$	absolute Messunsicherheit	—
$\Delta\sigma_{rel}$	relative Messunsicherheit	—
$\epsilon$	Kraftkonstante der Lennard-Jones-Potentialfunktion	J

$\varepsilon$	Schwellenwert bei der Reaktionsflussanalyse	—
$\eta$	dynamische Viskosität	Pa s
$\theta$	dimensionslose mittlere Verweilzeit	—
$\kappa$	Boltzmann-Konstante = $1,380\,62 \cdot 10^{-23}$	$\frac{\text{J}}{\text{K}}$
$\mu$	chemisches Potential	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient	—
$\nu$	kinematische Viskosität	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
$\xi$	Reaktionslaufzahl	mol
$\rho$	Dichte	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
$\sigma$	Stoßquerschnitt	$\text{m}^2$
$\tau$	Verweilzeit	s
$\tau_m$	mittlere Verweilzeit	s
$\phi$	stöchiometrisches Verhältnis	—
$\phi$	Anzahl der Elektronen	—
$\varphi$	intermolekulare potentielle Energie	J
$\Phi$	dimensionsloser Korrekturfaktor	—
$\Omega$	Kollisionsintegral	—

## Indizes

0	Atmosphäre
0	Niederdruckgrenze
$\infty$	Hochdruckgrenze
'	stöchiometrischer Koeffizient Edukt
"	stöchiometrischer Koeffizient Produkt
—	Rückreaktion
+	Hinreaktion
*	angeregtes Molekül
◦	Standardbedingungen
A	Edukt A
AB	zwischen den Molekülen A und B
<i>i</i>	Spezies <i>i</i>



<i>j</i>	Reaktion <i>j</i>
<i>M</i>	Mischung
<i>max</i>	maximal
<i>mix</i>	Mischung
P	Produkt
<i>r</i>	reduziert
<i>r</i>	Referenz

## Abkürzungen

DEE	Diethylether
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DME	Dimethylether
EME	Ethylmethylether
ETBE	Ethyl- <i>tert</i> -butylether
GRI	Gas Research Institute
Kat	Katalysator
LIF	Laser-induzierte Fluoreszenz
MBMS	Molekularstrahlmassenspektrometer
MCP	Multi-Channel-Plate (Detektor)
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
NIST	National Institute of Standards and Technology
RCM	Rapid Compression Machine
RICS	Relative Ionization Cross Section
ToF-MS	Time of Flight-Mass Spectrometry



# 1 Einleitung

Erdgas ist ein fossiler Brennstoff und kommt in der Natur in Erdkrusten meistens in Verbindung mit Erdöl vor. Die genaue Zusammensetzung kann jedoch abhängig von den geologischen und physikalischen Gegebenheiten variieren. Methan ( $\text{CH}_4$ ) ist mit einem Anteil von 90–95 % immer die Hauptkomponente und die zweite Komponente ist Ethan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) mit einem Anteil von 5–10 %. Ferner beinhaltet das Roherdgas noch geringe Mengen anderer Kohlenwasserstoffe wie Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), Butan ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) und Verunreinigungen wie z. B. Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), Stickstoff ( $\text{N}_2$ ), Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Schwermetalle wie Quecksilber (Hg). Die Verunreinigungen sind wertmindernd und müssen vor der Weiterverarbeitung aus dem Erdgas entfernt werden [1].

Erdgas ist der zweitwichtigste Primärenergieträger nach Erdöl in Deutschland. Der Marktanteil am Primärenergieverbrauch betrug im Jahr 2015 21 % [2]. Erdgas wird im Vergleich zu den herkömmlichen Brennstoffen wie Diesel, Heizöl oder Kohle als ein hochwertiger Brennstoff bei der Strom- und Wärmeerzeugung angesehen. Der Grund hierfür ist, dass beim Erdgas etwa um die Hälfte weniger Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) pro erzeugter Stromeinheit gebildet wird als bei herkömmlichen Brennstoffen [3]. Ferner eignet sich Erdgas für kombinierte Kreisprozesse (Gas-und-Dampf-Kombikraftwerk) sehr gut, da der Wirkungsgrad höher ist als bei den konventionellen Wasserdampf-Kreisprozessen [1, 3]. Bei vielen energieintensiven Prozessen (Glas-, Ziegel-, Zement- und Metallindustrie) kommt Erdgas als Energieträger zum Einsatz [4]. Jedoch wird es in der Regel dort gefunden, wo es nicht direkt verwendet werden kann.

Erdöl kann in relativ billigen Tanks transportiert und gelagert werden. Erdgas ist jedoch schwieriger zu lagern und zu transportieren und muss über Rohrleitungen direkt zum Endkunden geliefert werden [5]. Die Kosten für den Transport von Erdgas pro Energieeinheit sind im Vergleich zu Erdöl etwa 10 mal höher [1, 5]. Lagerung und Transport von Erdgas stellen also eine große Herausforderung dar und sind mit hohen Kosten verbunden. Parkyns et al. [6] schätzten ab, dass die Transportkosten

von Erdgas über Rohrleitungen vom Persischen Golf nach Nordeuropa etwa 5 mal höher sind als ein äquivalenter Transport von flüssigem Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) über den herkömmlichen Weg mit Tankern. Folglich ist es sinnvoll, Erdgas direkt am Ort des Vorkommens in verwertbare Chemikalien oder in andere Energieformen, die eine einfache Speicherung ermöglichen, umzuwandeln.

Nicht nur wegen des schwer zu speichernden Erdgases, sondern auch wegen der schwankenden Verfügbarkeit erneuerbarer Energien gewinnt die Flexibilität bei der Energiewandlung und -speicherung zunehmend an Bedeutung. Altbewährte Energieumwandlungsprozesse, wie z. B. die Verbrennung des Brennstoffs zur Nutzung der chemischen Energie, sind zwar für die jeweiligen Energieumwandlungsarten, wie z. B. in einem Gaskraftwerk angepasst worden. Jedoch sind diese Prozesse nicht in der Lage, verschiedene Energieformen wie Wärme, Arbeit oder nutzbare Chemikalien, flexibel zur Verfügung zu stellen. Hierbei stellt die Speicherung von umgewandelter regenerativer Energie eine vielversprechende Alternative dar. Bei starkem Wind kann z. B. der überschüssige Strom dazu genutzt werden, durch chemische Reaktionen das Erdgas in exergetisch hochwertige Chemikalien umzusetzen [7]. Diese Nutzchemikalien können in der chemischen Industrie oder aufgrund der hohen Energiedichte zur Energiespeicherung eingesetzt werden. Ebenso denkbar wäre die Nutzung der überschüssigen elektrischen Arbeit in einem Motor, bei dem neben Arbeit und Wärme auch Chemikalien erzeugt werden. Ein solches Aggregat wird auch als Polygenerator und der Prozess als Polygeneration bezeichnet. Jedoch ist ein solcher Prozess nicht ausreichend erforscht.

### 1.1 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines DFG-Verbundprojektes (FOR1993, Multifunktionale Stoff- und Energiewandlung) als Teilprojekt der FOR1993, wobei die ersten Messreihen als Vorarbeiten für die Antragsstellung dienten. Die Untersuchungen vor Beantragung des Projektes lieferten grundlegende Bausteine im Forschungsantrag. In der FOR1993 findet die Bearbeitung der einzelnen Teilprojekte an der Universität Duisburg-Essen und am Karlsruher Institut für Technologie statt. Es soll erforscht werden, inwiefern Hochtemperaturumwandlungen in Kolbenmaschinen flexibel Nutzchemikalien, gemeinsam mit energetischen Größen wie Arbeit oder Wärme, abgeben können. Nutzchemikalien können dann entweder in der chemischen

Industrie Verwendung finden oder aufgrund ihrer hohen Energiedichte zur Energiespeicherung eingesetzt werden. Es wird ein Ansatz verfolgt, bei dem Simulation und Experiment kombiniert werden. Die Simulationen sollen dabei helfen, die vorteilhaften Bedingungen zu extrahieren und zu optimieren. Die Experimente unterstützen die Entwicklung des Prozessverständnisses, indem grundlegende kinetische Untersuchungen bezüglich der Reaktionen in Polywandlungsprozessen durchgeführt werden. Zur Abdeckung eines breiten Spektrums an experimentellen Daten werden Versuche in Stoßwellenrohren und Strömungsrohrreaktoren durchgeführt. Die Demonstration in einem Motor erfolgt durch Experimente in einem Einhubtriebwerk (Rapid Compression Machine, RCM). Weitere Versuchsträger, die eingesetzt werden sind: Ein Oktan-Prüfmotor, ein modifizierter Dieselmotor im Einzylinder-Betrieb und ein optisch zugänglicher Einzylindermotor. Da Erdgas überwiegend aus Methan besteht, wird es als Brennstoff eingesetzt.

Das Ziel dieser Arbeit und des Teilprojekts in der Forschergruppe FOR1993 ist die chemische Charakterisierung des Reaktionsproduktgemischs bei der partiellen Oxidation von Methan bei verschiedenen Reaktionsbedingungen und die Identifizierung von Grundchemikalien sowie deren Ausbeuten im Produktgemisch. Da im Forschungsvorhaben Motoren eingesetzt werden, wird die direkte partielle Oxidation von Methan nicht-katalytisch durchgeführt. Insbesondere soll der Einfluss von Additiven wie Ethan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), Propen ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) und Dimethylether ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , DME) auf den Methanumsatz im Hinblick auf eine Absenkung der Reaktionstemperatur untersucht werden. Da die zweite Hauptkomponente im Erdgas Ethan ist, wird die partielle Oxidation von Ethan ebenfalls untersucht. Im Rahmen des Projektes werden Strömungsrohrreaktoren eingesetzt, um Reaktionsmechanismen, die zur Beschreibung der multifunktionalen Energie- und Stoffwandlung entwickelt werden, experimentell zu validieren. In Abhängigkeit von der Temperatur ( $T_{max} = 1030 \text{ K}$ ) wird der Methanumsatz bei einem Äquivalenzverhältnis von  $\phi = 20,00 - 22,25$  bzw. der Ethanumsatz bei  $\phi = 17,50$  und Verweilzeiten  $\tau > 1 \text{ s}$  untersucht. Des Weiteren werden Experimente bei  $\phi = 2$  mit und ohne DME als Additiv durchgeführt, um ein breites Spektrum an Validierungsdaten zu erhalten. Die Experimente werden in einem von einem Edelstahlrohr ummantelten Quarzrohrreaktor bei 6 bar durchgeführt. Die Analytik der Gaszusammensetzung am Reaktorausgang erfolgt mit Hilfe eines Flugzeitmassenspektrometers (ToF-MS engl. Time of Flight-Mass Spectrometry). Die experimentellen Ergebnisse werden mit den Ergebnissen aus Modellierung

gen, welche auf Simulationen mit Elementarreaktionsmechanismen aus der Literatur (s. Kapitel 4.3) beruhen, verglichen. Die Entwicklung und der Aufbau des Versuchstandes war ein wichtiger Teil dieser Arbeit, welcher im Kapitel 3 näher erläutert wird. Zudem dienen die Ergebnisse in dieser Arbeit zur Erstellung und Validierung eines prädiktiven Modells, welches von anderen Teilprojekten in der Forschergruppe entwickelt wird. Mit dem Modell sollen maßgeblich die Reaktionsverläufe von Brennstoffgemischen in Motoren aufgeklärt werden.

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen, die für diese Arbeit relevant sind, näher erläutert. Im folgenden Abschnitt wird zunächst eine Literaturübersicht der partiellen Oxidation von Methan sowie ein Überblick des Standes der Forschungsarbeiten gegeben. Anschließend wird anhand der Methanolherstellung auf die partielle Oxidation von Methan eingegangen sowie der Einfluss der Parameter, die den Prozess beeinflussen, erklärt. Darüber hinaus werden die Grundlagen der Reaktionskinetik homogener Gasphasenreaktionen sowie die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit erläutert. Zur Analyse der Produktgaszusammensetzung wurde in dieser Arbeit ein Flugzeitmassenspektrometer (ToF-MS) eingesetzt, weshalb dessen Aufbau und Funktionsweise abschließend näher beschrieben wird.

### 2.1 Literaturübersicht

Die homogene partielle Oxidation von Methan wird seit langem im Hinblick auf ihre Eignung zur Erzeugung flüssiger Brennstoffe oder anderer Grundchemikalien erforscht. Die meisten Forschungen auf diesem Gebiet konzentrieren sich überwiegend auf die Erzeugung von Methanol, da es bei vielen chemischen Prozessen als Eingangsstoff eingesetzt wird und es auch leichter handhabbar ist als das gasförmige Erdgas [1, 5, 6].

#### 2.1.1 Rückblick

Die ersten Arbeiten über die Methanoxidation zu nutzbaren Chemikalien stammen aus dem letzten Jahrhundert von Bone und Wheeler. [8, 9]. In den dreißiger Jahren wurden die ersten Untersuchungen bei höheren Drücken bis 108 bar von Newitt et al. [10, 11] durchgeführt. In ihrer Studie benutzten sie einen diskontinuierlich betriebenen Reaktorkessel aus Edelstahl und erreichten eine maximale Methanol-

selektivität von 22,3 % bei 7,9 % Methanumsatz. Sie untersuchten neben Methan auch andere Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Ethan und klärten grundlegende Fragen zu der Rolle der Alkohole in der Oxidation. Ferner konnten sie hohen Prozessdruck als Schlüsselfaktor bei der Erzielung hoher Methanolausbeuten feststellen.

Die ersten Experimente in einem kontinuierlich betriebenen Strömungsrohrreaktor wurden von Pichler und Reder [12] und Wiezevich und Frolich [13] durchgeführt. Pichler und Reder untersuchten die partielle Oxidation von Methan bei 100 bar, Temperaturen von 773 K und Verweilzeiten unter 10 Sekunden. Die Methanolsek tivität lag bei 2,4 %. Hoher Druck, niedrige Sauerstoffkonzentration im Gemisch und moderate Temperaturen begünstigten dabei die Methanolausbeute [14]. Wiezevich und Frolich führten die Untersuchungen sowohl im Labormaßstab als auch mit einer Pilotanlage durch. Als Eduktgase wurden reines Methan und Erdgas verwendet. Bei reinem Methan fand die Reaktion bei 773 K statt und bei Erdgas fiel die Starttemperatur auf 663 K. Die Methanolsek tivität stieg mit dem Ethangehalt des Gemisches auf 32 %. Somit waren diese Messungen auch indirekt die ersten mit Ethan als Additiv. Die ersten Experimente mit Gaspromotern als Additive bei der Methanoxidation wurden unter anderem von Norrish und Wallace [15] vorgenommen. Bei Zugabe von  $\text{NO}_2$  in das Gemisch wurde die Starttemperatur der Reaktion gesenkt. Diese Erkenntnisse wurden später von Ashmore und Preston [16] bestätigt.

Die Forschungsarbeiten in den dreißiger Jahren beschränkten sich nur auf experimentelle Arbeiten. Zu diesem Zeitpunkt war die Analytik der Produktgaszusammensetzung sehr schwierig und es konnten nur die stabilen Spezies im Gemisch identifiziert werden. Folglich war es nicht möglich, die Reaktionskinetik bei der partiellen Oxidation von Methan detailliert zu untersuchen [17–20]. In den fünfziger Jahren verlor die partielle Oxidation von Methan immer mehr an Bedeutung, zum einen aufgrund geringer Selektivitäten und zum anderen aufgrund der Erzeugung von Synthesegas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ). Das Synthesegas, als Ausgangsstoff vieler Prozesse in der chemischen Industrie, war einfacher zu erzeugen als die direkte Umsetzung von Methan zu Methanol. In einem weiteren Schritt konnte das Synthesegas über die Fischer-Tropsch-Synthese heterogen katalytisch zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden [21].

Erst durch die Forschungsarbeiten des russischen Forschers Semenoff über die Theorie der Kettenreaktionen mit Radikalen [22] und Hinshelwood über die Theorie des Übergangszustandes [23] gewann die Oxidation von Kohlenwasserstoffen wieder



an Interesse. Dadurch wurden grundlegende Bausteine geliefert, die zum Verständnis der Mechanismen der chemischen Reaktionen beigetragen haben.

### 2.1.2 Stand der Forschung

Die Umwandlung von Methan bzw. Erdgas in flüssige Brennstoffe wurde intensiv erforscht. Jedoch hat sich die Technologie auf diesem Gebiet bisher nicht für kommerzielle Anwendungen etabliert, da sie aus wirtschaftlicher Sicht noch nicht ausgereift ist. Trotzdem wurden die Untersuchungen, unter anderem auch durch vielversprechende Produktausbeuten und die Verwendung von Methanol als umweltfreundlichen Kraftstoff, beflügelt [24–26]. Die heutigen Untersuchungen knüpfen an die Arbeiten aus dem letzten Jahrhundert an, die lediglich experimentell durchgeführt wurden [24–36]. Heute werden neben den experimentellen Untersuchungen auch Simulationen mit Elementarreaktionsmechanismen durchgeführt, um die Reaktionskinetik detailliert zu analysieren [37–39]. In der Vergangenheit wurde die partielle Oxidation von Methan ebenfalls heterogen katalytisch untersucht [40–43]. In der Forschergruppe (FOR1993) werden jedoch Motoren eingesetzt, sodass Katalysatoren im Rahmen dieser Arbeit nicht in Betracht gezogen werden. Daher wird auf diese nicht näher eingegangen. Das Interesse an der partiellen Oxidation von Methan belegen zahlreiche Review-Artikel [24, 44–50] und Patente [51–54]. Der Stand der Forschung wird im Folgenden zusammengefasst.

Die Wirtschaftlichkeit der partiellen Oxidation von Methan zu Methanol hängt im Wesentlichen von zwei Faktoren ab: der Selektivität, d.h. welcher Anteil des verbrauchten Methans zu Methanol reagiert und dem Umsatz, d.h. wieviel Methan insgesamt umgesetzt werden kann. Für eine bessere Vergleichbarkeit der verschiedenen Experimente aus der Literatur trugen Lødeng et al. [55] und Rasmussen und Glarborg [37] die Methanolselektivität über den Methanumsatz auf. Damit sollte verglichen werden, wie gut sich Methan zu Methanol umsetzen lässt. Dabei stützten sich Rasmussen und Glarborg auf die Untersuchungen von Kuo et al. [56] und Lange et al. [57]. Damit die partielle Oxidation von Methan wirtschaftlich effizient ablaufen kann, setzten Kuo et al. eine Methanolselektivität von über 90 % bei einem Methanumsatz ab 7,5 % und Lange et al. eine Methanolselektivität von über 80 % bei einem Methanumsatz ab 10 % voraus. Ähnliche Werte wurden von Edwards und Foster [58] ermittelt mit Methanolselektivitäten größer als 77 % bei einem Methanumsatz ab 5 %. Vielversprechende Ergebnisse wurden, mit einer Methanolselektivität

tät über 90 %, von der Arbeitsgruppe um Gesser et al. [25, 28, 54] berichtet. Feng et al. [26] und Zhang et al. [36] veröffentlichten ebenfalls aussichtsvolle Ergebnisse. Burch et. al. [29] erzielten jedoch bei späteren Untersuchungen mit identischem Versuchsaufbau sowie gleichen Reaktionsbedingungen wie bei Yarlagadda et al. [28] nicht dieselben Resultate. Mögliche Ursachen hierfür waren nach Burch et. al. die unterschiedlichen Reaktorkonstruktionen und die starken Temperaturschwankungen bei den Experimenten von Yarlagadda et al., die Instabilitäten bei der Reaktionsführung hervorrufen können.

In jüngerer Zeit erforscht die Arbeitsgruppe um Glarborg ausführlich die homogene partielle Oxidation von Methan und Ethan sowohl experimentell als auch theoretisch mit Hilfe von Simulationen [37, 59–63]. In diesen Untersuchungen fällt auf, dass hoher Druck die Methanolsekktivität begünstigt, während hohe Temperaturen das Gegenteil bewirken. Außerdem besteht häufig ein Zielkonflikt zwischen Gesamtumsatz und Spezifität, da beides über die Reaktionsbedingungen gesteuert wird. Grundsätzlich sinkt beispielsweise der Methanumsatz, wenn eine hohe Selektivität für ein bestimmtes Reaktionsprodukt, wie Methanol, realisiert wird [30]. Experimentell wird in der Arbeitsgruppe um Glarborg ein Strömungsrohrreaktor verwendet, der für Drücke bis 100 bar ausgelegt ist. Innen besteht der Reaktor aus Quarzglas, welches durch ein Edelstahlrohr umschlossen ist. Dadurch wird ein katalytischer Einfluss durch die Metallwände vermieden. Untersuchungen von Burch et al. [29] und Arutyunov et al. [64] zeigen, dass die Methanolausbeute in einem Reaktor mit Quarzoberfläche höher ist als in einem Edelstahlrohr (s. Kapitel 2.2.6). Die meisten Arbeiten in der Literatur fanden in Strömungsrohrreaktoren aus Pyrex oder Quarz, eingebettet in ein Edelstahlrohr, statt. Neben ihren experimentellen Arbeiten wurde von der Glarborg-Gruppe ein Elementarreaktionsmechanismus zur Beschreibung der partiellen Oxidation von Methan entwickelt. Mit dem Mechanismus kann in einem weiten Temperatur- und Druckbereich die Umsetzung von Methan zu Methanol, Kohlenmonoxid und weiteren Produkten beschrieben werden [37, 61, 62, 65–67]. Rasmussen und Glarborg [37] versuchten, mit dem kinetischen Simulationsmodell ein Optimum für die Temperatur, den Druck sowie für ein stöchiometrisches Verhältnis zu finden, um eine möglichst hohe Methanolausbeute bei der direkten Umsetzung von Methan zu erzielen. Demnach liegen die optimalen Parameter bei  $T = 643,3 \text{ K}$ ,  $p = 97,4 \text{ bar}$  und  $(\text{CH}_4/\text{O}_2) = 23,63$ . Hierbei beträgt die Methanolsekktivität  $S_{\text{CH}_3\text{OH}} = 75,4 \%$  bei einem Methanumsatz von  $U_{\text{CH}_4} = 5,6 \%$  und die Methanolausbeute  $A_{\text{CH}_3\text{OH}} = 4,2 \%$ .

Die numerisch berechneten Werte versprechen zwar eine große Methanolausbeute, jedoch erfüllen sie nicht das Kriterium der Wirtschaftlichkeit.

Neuere Arbeiten auf dem Gebiet der partiellen Oxidation von Methan stammen von Schwarz et al. [68] und Köhler et al. [69]. Die experimentelle Arbeit von Schwarz et al. konzentriert sich analytisch auf eine neuartige faseroptische Laser-induzierte-Fluoreszenz Methode (LIF) zur Detektion von  $\text{CH}_2\text{O}$ . Dabei liegt der Fokus auf der katalytischen Umsetzung von Methan. Die Ergebnisse geben einen Einblick in die Kinetik der brennstoffreichen Methanoxidation bei 6 bar und 900 K, insbesondere in Bezug auf die Bildung von  $\text{C}_2$ -Spezies durch Kopplung von Methylgruppen ( $\text{CH}_3$ ). Köhler et al. untersuchten die partielle Oxidation von Methan in einem Rohrreaktor bei einem stöchiometrischen Verhältnis von  $\phi = 2,5$ . Die gewählte Temperatur war im Gegensatz zu den Messungen von Rasmussen und Glarborg [37] (598–763 K) mit 1100–1800 K sehr hoch und außerdem fanden die Messungen bei Atmosphärendruck statt. Die Hauptkomponenten im Produktgasstrom, welche mit einem Molekularstrahlmassenspektrometer (MBMS) detektiert wurden, waren  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ . Die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Konzentration war sehr gering und  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurde nicht detektiert.

Aufgrund der Reaktionsträgheit von Methan wird die partielle Oxidation von Methan durch Zugabe von Additiven optimiert. Hierbei ist das Ziel in erster Linie die Starttemperatur zu senken und die Ausbeuten an nutzbaren Chemikalien wie  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CO} + \text{H}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4$  zu erhöhen. Da im Erdgas die zweitgrößte Komponente Ethan ist, wurde dessen Wirkung auf die partielle Oxidation von Methan hin intensiv untersucht [34, 38, 61, 70, 71]. Übereinstimmend wird angegeben, dass durch die Zugabe von Ethan in den Eduktgasstrom die Starttemperatur der Reaktion gesenkt wird. Die Gruppe um Glarborg führten die Experimente mit Ethan als Additiv bei 50 bar und 100 bar und unter sehr brennstoffreichen Bedingungen ( $\phi = 42$ ) durch. Die Ergebnisse zeigen, dass die Methanolausbeute vom Druck abhängt, wobei z. B. eine Druckerhöhung von 50 bar und 100 bar zu einer Erhöhung der Methanolausbeute um den Faktor 2 führt. Eine weitere Methode, welche in den Fokus der Forschungen gelangte, war die Zugabe von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) in das Reaktionsgemisch [15, 59, 62, 63, 72, 73]. Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Zugabe von  $\text{NO}_x$  als Additiv eine signifikante Erniedrigung der Starttemperatur stattfindet. Ein ähnlicher Effekt wurde ebenso bei einer Druckerhöhung beobachtet. In dieser Arbeit wird die Zugabe von Additiven wie Ethan, Propen und Dimethylether auf die partielle Oxidation von Methan untersucht [74, 75]. Eine umfangreiche Erläuterung

zu diesen Experimenten und der Funktionsweise der Additive findet sich in Kapitel 5 wieder.

Eine vielversprechende Alternative, die homogene partielle Oxidation von Methan zu nutzen, ist die Polygeneration. Hierbei wird neben der reinen Produktion von nutzbaren Chemikalien, auch die Nutzung der Wärme oder die Umwandlung in mechanische Energie angestrebt, dadurch ist eine energieeffizientere Nutzung des eingesetzten Methans möglich. Außerdem spielt eine geringe Selektivität bzw. ein geringer Methanumsatz dann keine so große Rolle mehr. Atakan [76] führte thermodynamische Berechnungen einer brennstoffreichen Verbrennung von Methan innerhalb einer Gasturbine durch. Hierbei wurde die Möglichkeit überprüft, neben nutzbaren Chemikalien ebenfalls elektrische Leistung zu erzeugen. Die Ergebnisse von Atakan [76] zeigen, dass solche Prozessführungen auf Grundlage thermodynamischer Berechnungen nicht nur möglich, sondern auch sinnvoll sind. Ein ähnliches Konzept in Kolbenmotoren wurde bereits von Karim und Wierzba [77] verfolgt und Yang et al. [78] beschrieben erfolgreiche Ansätze zur Erzeugung von Synthesegas durch partielle Oxidation von Methan in Kolbenmotoren. Die Vorteile von Kolbenmotoren sind, dass sie industriell erprobt, relativ preisgünstig und sich durch die Expansion im Zylinder-Kolben-System die Reaktion abbrechen lässt.

Die Vielzahl an Forschungen auf dem Gebiet der partiellen Oxidation von Methan zeigen, dass insbesondere bei der Bildung von Formaldehyd oder Methanol sich niedrige Temperaturen, hohe Drücke und geringe Sauerstoffkonzentrationen im Eduktgasstrom bewährt haben. Des Weiteren ist die Reaktion in einer inerten Umgebung zu bevorzugen. Durch den Einsatz von Additiven wird die partielle Oxidation von Methan durch Absenkung der Reaktionsstarttemperatur und Erhöhung der Ausbeute an nutzbaren Chemikalien attraktiver und die Reaktionsführung nähert sich den wirtschaftlich sinnvoller Gebieten.

## 2.2 Partielle Oxidation von Methan

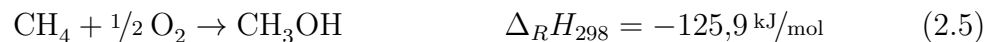
Die Forschungen auf dem Gebiet der partiellen Oxidation von Methan konzentrieren sich überwiegend auf die Erzeugung von Methanol. Das Ziel hierbei sind hohe Methanolsekktivitäten. Aufgrund dessen wird das Verfahren anhand der Umsetzung von Methan zu Methanol näher erläutert.

Das herkömmliche Verfahren zur Erzeugung flüssiger Produkte aus Methan ver-

läuft über das Zwischenprodukt Synthesegas [79]. Dabei werden im ersten Schritt über die stark endotherme Reformierungsreaktion Methan und Wasserdampf katalytisch zu  $\text{CO} + \text{H}_2$  zersetzt (Reaktion (2.1)). Gleichzeitig reagiert das entstandene Synthesegas über die schwach exotherme Wassergas-Shiftreaktion zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  (Reaktion (2.2)). In einem weiteren Schritt erfolgt die katalytische Umsetzung von  $\text{CO}$  bzw.  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Reaktionen (2.3) und (2.4)).



Für diesen gekoppelten Prozess sind zwei Reaktoren notwendig: ein Steam Reformer (Synthesegasherstellung) und ein Reaktor zur Methanolherstellung. Probleme bei diesem Prozess sind die hohen Exergieverluste aufgrund der stark endothermen Reformierungsreaktion (2.1), die Herstellung des Methanols über zwei Schritte und die Verwendung von Katalysatoren samt ihrer begrenzten Haltbarkeit. Etwa 60–70 % der Gesamtkosten werden durch die Synthesegasherstellung verursacht [80]. Ein alternatives Verfahren ist die direkte Umsetzung von Methan zu Methanol. Mit der Reaktionsführung über (2.5) kann die kostenintensive Reformierungsreaktion vermieden werden. Außerdem kann die frei werdende Energie für weitere Prozesse verwendet werden.



Jedoch müssen auch bei dieser Reaktionsführung einige Versuchsparameter so gewählt werden, dass eine möglichst hohe Produktausbeute an nutzbaren Chemikalien erzielt werden kann. Des Weiteren muss die Reaktion gezielt abgebrochen bzw. die Nebenreaktionen müssen unterdrückt werden.

### 2.2.1 Einfluss der Temperatur

Die Temperatur ist einer der Parameter, die einen großen Einfluss auf die homogene partielle Oxidation von Methan haben. Die Reaktion läuft nach einem Radikal-Mechanismus ab und ist schwer zu kontrollieren. Die sehr stabile C–H-

Bindung des Methans zu brechen, ist der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt [37]. Die Bindungsdissoziationsenergie in einem Methanmolekül beträgt  $D_{\text{H}-\text{CH}_3}^{298} = 438,9 \pm 0,4 \text{ kJ/mol}$  [81]. Nach Rasmussen und Glarborg [37] kann diese Bindung bei Atmosphärendruck erst bei sehr hohen Temperaturen über 1000 K gebrochen werden. Im Gegensatz dazu weisen die gewünschten Produkte wesentlich niedrigere Bindungsdissoziationsenergien im Molekül auf. Für Methanol betragen sie  $D_{\text{H}-\text{CH}_2\text{OH}}^{298} = 401,8 \pm 1,5 \text{ kJ/mol}$  und  $D_{\text{H}_3\text{C}-\text{OH}}^{298} = 385,1 \pm 0,7 \text{ kJ/mol}$  und für Formaldehyd  $D_{\text{H}-\text{CHO}}^{298} = 368,5 \pm 1,0 \text{ kJ/mol}$  [81]. Bei der hohen Temperatur, die das Methanmolekül zur Reaktion benötigt, würden die gebildeten Zwischenprodukte wie Methanol oder Formaldehyd aufgrund der niedrigeren Bindungsdissoziationsenergien sofort weiterreagieren.

Arutyunov et al. [64] untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Reaktion (2.5) zwischen 15,2–81,1 bar. Der Übergang von einem vernachlässigbar kleinen Sauerstoffumsatz zu einem vollständigen Sauerstoffumsatz erfolgt in einem sehr schmalen Temperaturbereich. Die Ausbeute an flüssigen Produkten wie Methanol steigt bis 793 K an und erreicht dort ein Maximum. Eine Temperaturerhöhung ab dem vollständigen Sauerstoffumsatz hat keine Auswirkung mehr auf die Methanolausbeute und sorgt sogar dafür, dass sie reduziert wird, weil  $\text{CH}_3\text{OH}$  oxidiert wird. Die Formaldehydausbeute steigt mit zunehmender Temperatur. Nach Arutyunov et al. liegt der optimale Temperaturbereich zwischen 753 K und 823 K. Bei Temperaturen über 873 K besteht die Gefahr der Rußbildung. Onsager et al. [82] berichteten, dass bis 773 K oxidierte Produkte gebildet werden und ab 773 K die C–C-Kopplung überwiegt. In ihren Experimenten betrug die  $\text{O}_2$ -Konzentration weniger als 9 % bezogen auf die  $\text{CH}_4$ -Konzentration.

Für eine hohe Produktausbeute an nutzbaren Chemikalien, insbesondere Methanol, sollte die Reaktionstemperatur möglichst niedrig gehalten werden. Da jedoch gleichzeitig die Reaktionsträgheit des Methans überwunden werden soll, muss dieser Effekt mit anderen Maßnahmen erreicht werden.

### 2.2.2 Einfluss des Drucks

Bei der homogenen partiellen Oxidation von Methan ist die Temperatur der Startreaktion und damit der Beginn des Umsatzes direkt mit dem Druck gekoppelt. Hoher Druck setzt die Starttemperatur von Methan herab und in Kombination mit relativ niedrigen Reaktionstemperaturen wird die Selektivität der Reaktion zu den oxidier-

ten Kohlenwasserstoffen stark verbessert [61]. Die direkte Umsetzung von Methan zu Methanol nach der globalen Reaktionsgleichung (2.5) läuft nach dem Prinzip von Le Chatelier aufgrund der volumenverkleinernden Reaktionen, bevorzugt bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen ab. Burch et al. [29] untersuchten verschiedene Einflussparameter auf die direkte Umsetzung von Methan zu Methanol und stellten fest, dass die Methanumsetzung bei 50 bar bereits bei 648 K und bei 5 bar erst ab 723 K merklich startet. Mit steigendem Druck nimmt auch die Kollisionsfrequenz der Moleküle untereinander zu und dadurch besteht häufiger die Möglichkeit, die notwendige Energiebarriere, die für die Reaktion benötigt wird, zu überwinden [61]. Methanol wird aus  $\text{CH}_3$  und OH Radikalen gebildet (Reaktion (2.6)). Eine Konkurrenz-Reaktion ist die Bildung von  $\text{CH}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (Reaktion (2.7)). Die kinetische Untersuchung von Rasmussen und Glarborg zeigt, in welche Richtung die Reaktionen von  $\text{CH}_3$  mit OH in (2.6) und (2.7) gelenkt werden.



Der Druck kann jedoch nicht beliebig hoch gewählt werden. Mit steigendem Druck sinkt die Starttemperatur der Reaktion bis 30,4 bar rapide ab. Danach ist die Abnahme der Starttemperatur sehr gering und bei Drücken ab 81,1 bar ist keine merkliche Abnahme mehr zu beobachten [29,64]. Diese experimentelle Abhängigkeit ist in guter Übereinstimmung mit der kinetischen Modellierung von Vedenev et al. [83]. Bei ihren Untersuchungen überprüften Lødeng et al. [55] zwischen 5–100 bar, bei 723 K und 1,8 % Methanumsatz die Druckabhängigkeit der Bildung der verschiedenen Reaktionsprodukte. Bei 5 bar waren CO und  $\text{C}_2\text{H}_6$  die Hauptprodukte und die Selektivität von  $\text{CH}_3\text{OH}$  war unter 1 %. Eine Druckerhöhung bis 30 bar zeigte einen signifikanten Anstieg der Selektivitäten von  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_2\text{O}$ . Gleichzeitig fielen die Selektivitäten von CO,  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{H}_2$ . Eine weitere Druckerhöhung bis 100 bar zeigte bei allen Produkten keine großen Änderungen mehr. Lott und Sliepcevich [27] führten Experimente durch, die in einem speziellen diskontinuierlichen Stahlreaktor bei einem Druck zwischen 3447–13 790 bar und Temperaturen im Bereich von 520–543 K stattfanden. Der hohe Druck im Reaktor wurde mit einem speziellen Gasverdichtungssystem erzeugt. Bei 3447 bar erreichten sie bei einem Methanumsatz von 6,3 % eine Methanolsekktivität von 40,1 %. Mit steigendem Druck fielen die Selektivitäten

tivitäten von  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CO}$  ab und die Selektivität von  $\text{CO}_2$  stieg signifikant an. Ähnliche Ergebnisse, jedoch bei Drücken bis 200 bar, erzielten Arutyunov et al. [84]. Bis 100 bar erreichten die Reaktionsprodukte Methanol, Ethanol und Aceton ihre maximalen Konzentrationen, die bei weiterer Druckerhöhung wieder fielen. Die Konzentration an  $\text{CH}_2\text{O}$  fiel mit steigendem Druck konstant ab.

Zusammenfassend ergibt sich, dass hoher Druck bei der partiellen Oxidation von Methan enorm wichtig ist. Zum einen wird damit die Starttemperatur der Reaktion gesenkt und zum anderen die Konzentrationen der interessanten teiloxidierten Produkte wie Methanol und Formaldehyd erhöht. Andererseits zeigen die Ergebnisse aus der Literatur, dass ab einem bestimmten Druck die Produktausbeute negativ beeinflusst wird.

### 2.2.3 $\text{CH}_4/\text{O}_2$ -Verhältnis

Das Verhältnis von Brennstoff zu Oxidationsmittel wird auch Äquivalenzverhältnis  $\phi$  genannt. Bei der partiellen Oxidation von Methan ist es ein wichtiger Parameter, der in Abhängigkeit von den gewünschten Produkten variiert werden kann. Die Umsetzung vom Brennstoff findet stöchiometrisch ( $\phi = 1$ ) statt, wenn Brennstoff und Oxidationsmittel vollständig zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oxidiert werden. Bei einem Brennstoffüberschuss ( $\phi > 1$ ) ist die Reaktion fett und bei Sauerstoffüberschuss ( $\phi < 1$ ) mager. Das Äquivalenzverhältnis ist wie folgt definiert:

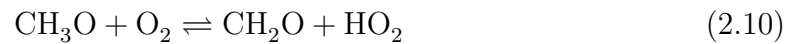
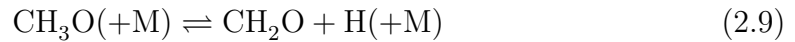
$$\phi = \frac{\left( \frac{x_{\text{Brennstoff}}}{x_{\text{Oxidationsmittel}}} \right)}{\left( \frac{x_{\text{Brennstoff}}}{x_{\text{Oxidationsmittel}}} \right)_{\text{(stöchiometrisch)}}} \quad (2.8)$$

Die partielle Oxidation von Methan wird sehr stark vom  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ -Verhältnis bzw. von  $\phi$  beeinflusst. Als erstes wurde der Einfluss von Pichler und Reder [12] in einem kontinuierlich betriebenen Strömungsrohrreaktor untersucht. Bei zu niedrigen Sauerstoffgehalten kam es nicht zu der für die Umsetzung notwendigen Verbrennung des Gemisches und bei zu hohen Sauerstoffgehalten erfolgte eine vollständige Verbrennung. In Bezug auf Methanol fiel mit steigendem Sauerstoffgehalt die Selektivität rapide ab. Brockhaus und Franke [52] sowie Cayse et al. [33] berichteten, sowohl für Methanol als auch für Formaldehyd, ein ähnliches Verhalten. Bei einem niedrigen Sauerstoffgehalt steigt zwar das  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ -Verhältnis und die Selektivität der gewünschten Produkte, jedoch fällt gleichzeitig auch der Methanumsatz, da kaum



Sauerstoff als Reaktionspartner vorliegt. Im Gegensatz zur Selektivität durchlaufen die Ausbeuten an flüssigen Produkten ein Maximum mit zunehmender Sauerstoffkonzentration [48]. Die experimentellen Untersuchungen von Arutyunov et al. [64] in einem Strömungsrohrreaktor (bei 81,1 bar und 823 K) zeigen, dass die maximale Ausbeute an  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_2\text{O}$  bei etwa 6 % Sauerstoffkonzentration im Zulauf erreicht ist. In einer späteren Studie von Arutyunov [85] werden diese Ergebnisse bestätigt.

Aus ihren Untersuchungen der Reaktionskinetik erarbeiteten Rasmussen und Glarborg [37] einen möglichen Ablauf der partiellen Oxidation von Methan. Auch hier hat ein hohes  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ -Verhältnis eine hohe Methanolselektivität zur Folge. Der Grund hierfür ist das Methoxy-Radikal ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), welches als Zwischenprodukt eine Schlüsselrolle in der Kohlenwasserstoffkette einnimmt und als Vorläufer für  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_2\text{O}$  dient. Rasmussen et al. [61] geben die möglichen Hauptreaktionen, die das Methoxy-Radikal eingeht, folgendermaßen an:



Die Reaktion (2.9) beschreibt die thermische Dissoziation von  $\text{CH}_3\text{O}$  zu  $\text{CH}_2\text{O}$  und H. Die Alternativreaktion zur Bildung von  $\text{CH}_2\text{O}$  ist die Oxidation von  $\text{CH}_3\text{O}$  über Reaktion (2.10). Das gebildete Formaldehyd kann bei weiterer Oxidation zu CO und in geringen Teilen zu  $\text{CO}_2$  reagieren. Die Reaktion (2.11) gibt die Bildung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  über  $\text{CH}_4$  und  $\text{CH}_3\text{O}$  an. Diese Reaktion erfordert jedoch ausreichend  $\text{CH}_4$  als Reaktionspartner, damit das  $\text{CH}_3\text{O}$ -Radikal oft  $\text{CH}_4$  als Stoßpartner zur Verfügung hat. Folglich müssen das  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ -Verhältnis und die absolute Konzentration an  $\text{CH}_4$  hoch gewählt werden. Ferner berichteten Rasmussen et al. in ihrer theoretischen Untersuchung, dass bei 643 K, 97,4 bar und  $\text{CH}_4/\text{O}_2 > 35$  die Methanolselektivität 100 % erreichen würde. Jedoch wäre damit die absolute Sauerstoffkonzentration sehr gering und dies hätte einen geringen Methanumsatz und geringe Produktausbeuten zur Folge.

Im Gegensatz dazu erfolgt bei zu hoher Sauerstoffkonzentration ein hoher Temperaturanstieg und die Bildung der vollständig oxidierten Produkte CO und  $\text{CO}_2$  wird begünstigt. Außerdem würde man auch in die Nähe der Explosionsgrenze kommen.

Die Erkenntnis, dass bei steigendem Methanumsatz die Selektivität für ein bestimmtes Reaktionsprodukt sinkt, wurden auch durch Rytz und Baiker [30] bestätigt.

Ein Ziel bei der partiellen Oxidation von Methan ist es jedoch, den Methanumsatz möglichst hoch zu halten. Aus diesem Grund darf der Sauerstoffgehalt nicht sehr klein gewählt werden. Das bestmögliche  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ -Verhältnis erfordert eine Optimierung, was jedoch an die gegebenen Reaktionsbedingungen und die Reaktionsführung geknüpft ist.

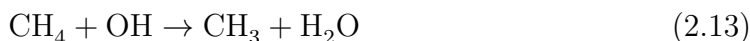
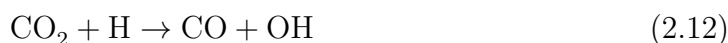
### 2.2.4 Verdünnung mit Inertgas

Damit die Ausbeute an nutzbaren Chemikalien möglichst groß ausfällt, muss der Druck und das  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ -Verhältnis relativ hoch gewählt werden (s. Kapitel 2.2.2 und 2.2.3). Aufgrund des hohen Drucks und der hohen Brennstoffanteile im Reaktionsgemisch sind besondere Sicherheitsmaßnahmen bei der Reaktionsführung zu beachten. Deshalb wird das Reaktionsgemisch mit inerten Gasen wie He,  $\text{N}_2$  oder Ar verdünnt. Die Verdünnung bringt zwei Vorteile mit sich. Zum einen wird aufgrund der hohen Verdünnung trotz der exothermen globalen Reaktion (2.5) eine isotherme Reaktionsführung gewährleistet und zum anderen wird die Sicherheit erhöht. Da die inerte Komponente nicht an der Reaktion teilnimmt, dient sie auch als Dreikörper-Reaktionspartner (s. Kapitel 2.3.3.1). Dadurch kann mit steigendem Druck die zur Reaktion notwendige Energie an die zu reagierenden Reaktionspartner übertragen werden.

Die Ergebnisse von Brockhaus und Franke [52] zeigen, dass bei der Oxidation mit Sauerstoff, Luft und Luft/Stickstoff keine merklichen Unterschiede bei der Formaldehyd- und Methanolausbeute sowie beim Methanumsatz zu beobachten sind. Diese Resultate wurden durch die Experimente mit  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  und  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  Mischungen in [29] bestätigt. Casey et al. [33] führten Experimente bei 50 bar, 648–773 K und  $\phi = 15,7$  durch. Das Reaktionsgemisch wurde mit Helium verdünnt. Auch hier zeigt die Methanolsekktivität keine erkennbaren Unterschiede zwischen den verdünnten und unverdünnten Experimenten.

Feng et al. [26] erhöhten bei ihren Experimenten den Gesamtdruck von 10 bar auf 50 bar durch Zugabe von  $\text{CO}_2$ . Die Methanolsekktivität wurde bei vollständigem Sauerstoffumsatz von 40 % auf 70 % erhöht. Diesen Vorgang beschrieben Feng et al. als Verbesserung des Dreikörperkollisionseffektes durch  $\text{CO}_2$ . Jedoch wurde

die Erhöhung des Gesamtdrucks durch Zugabe von  $\text{CO}_2$  in das Reaktionsgemisch nicht mitberücksichtigt, da eine Druckerhöhung die Kollisionsfrequenz der Moleküle ebenfalls erhöht (s. Kapitel 2.2.2). Omata et al. [34] ersetzten 10 Mol% der Methanzufuhr durch  $\text{CO}_2$ . Die übrigen Reaktionsbedingungen waren  $T = 673 - 753 \text{ K}$ ,  $p = 41,5 \text{ bar}$  und  $\phi = 30$ . Die Resultate zeigen keine deutliche Erhöhung der Ausbeuten an  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CO}$ , lediglich die Starttemperatur der Reaktion nimmt um ca.  $20 \text{ K}$  ab. Die Autoren erklären sich den  $\text{CO}_2$ -Einfluss durch folgende Reaktionsgleichungen:



Nach der Startreaktion (2.12) reagiert das  $\text{CO}_2$  mit dem H-Radikal und bildet das OH-Radikal, welches in der Reaktion (2.13) mit dem  $\text{CH}_4$  weiterreagiert. Somit dient das  $\text{CO}_2$  als Dreikörper-Reaktionspartner zum Starten der Methanoxidation. Aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit in (2.12) und der niedrigen H-Konzentration bei der partiellen Oxidation, liegt die Vermutung nahe, dass das  $\text{CO}_2$  keinen großen Einfluss auf die Reaktion hat.

Die Untersuchungen zeigen, dass die Verdünnung des Reaktionsgemisches mit Inertgas ebenso kaum einen Einfluss auf die Reaktion hat. Sowohl kleine Spezies wie He als auch große Moleküle wie  $\text{CO}_2$  haben keinen Effekt und dienen lediglich als inerte Kollisionspartner, welche in kinetischen Modellen als M gekennzeichnet werden. Bei der Abtrennung von flüssigen Produkten spielt die Verdünnung auch eine untergeordnete Rolle.

### 2.2.5 Auswirkung von Additiven

Die sehr stabile C–H-Bindung im Methan-Molekül stellt eine große Herausforderung bei der partiellen Oxidation von Methan dar (s. Kapitel 2.2.1). Aus diesem Grund werden dem Eduktgasstrom Zusatzstoffe bzw. Additive beigemischt, um die Starttemperatur der Reaktion herabzusetzen und die Ausbeuten der gewünschten Produkte zu erhöhen. Durch niedrige Starttemperaturen können außerdem die Ausbeuten an wichtigen Reaktionsprodukten, die bei niedriger Temperatur stabil sind, erhöht werden. Ferner können günstigere Pfade bei der Reaktionsführung entstehen.

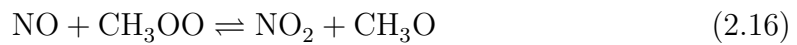
In der Vergangenheit wurde die additive Wirkung von Ethan auf die partiell-

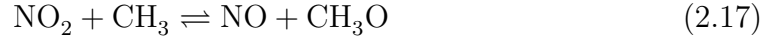
Die Oxidation von Methan sehr intensiv untersucht. Praktischerweise ist Ethan die Komponente mit dem zweitgrößten Anteil im Roherdgas. Arutyunov et al. [71] führten Experimente mit Methan-Ethan Mischungen in einem Quarzrohr, eingebettet in einem Edelstahlrohr, durch. Der Druck variierte von 2 bar bis 15 bar, die Temperatur von 623 K bis 773 K und der Ethananteil in der Mischung von 0 bis 100 %. Die Ergebnisse zeigen, dass mit steigendem Ethananteil bis zu 30 % in der Mischung die Starttemperatur der Reaktion um  $\approx 100$  K fällt. Die Abnahme der Starttemperatur unter Zugabe von Ethan als Additiv wurde von anderen Autoren ebenfalls beobachtet [29,32,34,38]. Eine weitere Erhöhung der Ethankonzentration bringt keine große Änderung der Starttemperatur. Ferner steigt die Methanolselektivität mit steigendem Ethananteil in der Mischung und fällt mit steigendem Sauerstoffanteil. Wichtige Radikale, die insbesondere bei niedrigen Temperaturen gebildet werden, sind  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$  und  $\text{H}$  [86]. Die Reaktion (2.14) beschreibt die Oxidation von Ethan und Reaktion (2.15) die thermische Zersetzung von Ethan zu  $\text{CH}_3$ .



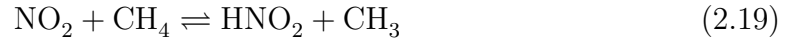
Die Bindungsdissoziationsenergien in einem Ethan Molekül weisen wesentlich niedrigere Werte auf als in einem Methan Molekül [61],  $D_{\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3}^{298} = 376,0 \pm 2,1 \text{ kJ/mol}$ ,  $D_{\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_3}^{298} = 423,0 \pm 1,6 \text{ kJ/mol}$  und  $D_{\text{H}-\text{CH}_3}^{298} = 438,9 \pm 0,4 \text{ kJ/mol}$  [81]. Für den ersten Bindungsbruch mit Radikal-Bildung wird weniger thermische Energie aufgewendet, dadurch kann dem Methan wesentlich früher ein Reaktionspartner zur Verfügung gestellt werden.

Neben Ethan wurde die Wirkung von  $\text{NO}_x$  als Additiv auf die partielle Oxidation von Methan sehr intensiv untersucht [59,62,63,73,87]. Insbesondere die Gruppe um Glarborg [59,62,63] beschäftigte sich experimentell und theoretisch mit der Wirkung von  $\text{NO}_x$ . Die Untersuchungen von Ramussen et al. zeigen, dass  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  über eine Reihe von Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen reagieren. Die wichtigsten Reaktionen sind die Bildung von  $\text{CH}_3\text{O}$ -Radikale (Reaktionen (2.16) bis (2.18)) über die Radikale  $\text{CH}_3\text{OO}$  und  $\text{CH}_3$ .





Die Spezies  $\text{CH}_3\text{O}$  ist der direkte Vorläufer von  $\text{CH}_3\text{OH}$  (s. Reaktion (2.11)). Neben diesen Reaktionen spielt die H-Abspaltung von Kohlenwasserstoffspezies ebenso eine wichtige Rolle zum Starten der Reaktion.



Durch Zugabe von  $\text{NO}_x$  wird die Starttemperatur bei stöchiometrischen ( $\phi = 1$ ) Bedingungen um  $\approx 100$  K gesenkt. Rasmussen et al. [62] geben jedoch an, dass eine übermäßige Bildung von Nitromethan ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) eine Deaktivierung von  $\text{NO}_x$  bewirkt, wodurch die Gesamtumsetzungsrate von Kohlenwasserstoffen wiederum fällt. Dieser Vorgang wird als sogenanntes Hochdruck-Phänomen bezeichnet und die Bildung erfolgt durch die Reaktion von  $\text{CH}_3$  mit  $\text{NO}_2$ .

Ein weiteres Additiv, welches immer stärker in den Fokus der Forschung rückt, ist Dimethylether (kurz DME,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ). Eine niedrige Zündtemperatur und kurze Zündverzugszeiten machen DME attraktiver als herkömmliche Brennstoffe. Aufgrund der niedrigeren Temperaturen wird zudem die Rußbildung und Entstehung von Schadstoffen wie z. B.  $\text{NO}_x$  unterdrückt [88, 89]. Die Abwesenheit einer C–C-Bindung in der DME Molekülstruktur verhindert zudem die Bildung von Kohlenwasserstoffen und Reaktionen zu polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) sowie die Entstehung von Ruß [88, 90]. Ähnliche Ergebnisse zur Unterdrückung der Rußbildung durch Zugabe von DME in die Reaktionsmischung mit Methan, Ethan oder Propan werden von Yoon et al. [91] berichtet. Nicht nur wegen der geringeren Schadstoffbildung, sondern auch wegen der Reaktionsfreudigkeit wird DME als Kraftstoffadditiv in Dieselmotoren verwendet [92]. Untersuchungen von Sato et al. [93] zeigen, dass der DME-Zusatz in der Reaktionsmischung mit Methan als Brennstoff, die Zündung fördert. Die wichtigste Startreaktion nach Fischer et al. [90] ist die unimolekulare Zersetzung von DME zu  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{O}$ .



Die Reaktion (2.22) wird zudem durch die niedrigere Bindungsdissoziationsenergie in der DME-Molekülstruktur ( $D_{\text{H}_3\text{C}-\text{OCH}_3}^{298} = 348,0 \pm 1,5 \text{ kJ/mol}$ ) begünstigt.

Aufgrund der Reaktionsträgheit von Methan wurden Studien mit DME als Additiv von einigen Forschergruppen durchgeführt. Amano et al. [94] führten  $\text{CH}_4/\text{DME}$  Experimente in einem Strömungsrohrreaktor bei 10,1 bar bis 18,2 bar, sowie in einem Temperaturintervall von 800 K bis 1060 K und  $\phi = 0,5 - 2,0$  durch. Sowohl bei 10,1 bar als auch bei 18,2 bar konnte mit 1 % DME-Zusatz die Starttemperatur um  $\approx 100 \text{ K}$  gesenkt werden. Ähnliche Ergebnisse für DME wurden ebenfalls von anderen Autoren [95, 96] erzielt. Chen et al. [95] geben als Grund die rasche Bildung der Radikale  $\text{CH}_3$  und  $\text{HO}_2$  an. Die Reaktion von  $\text{CH}_3$  mit  $\text{HO}_2$  ersetzt die langsame Reaktion von  $\text{CH}_3$  mit  $\text{O}_2$  und beschleunigt somit die Zündung. Tang et al. [96] berichteten, dass mit zunehmender DME Konzentration in der Reaktionsmischung die Zündverzugszeit signifikant abfällt. Jedoch nimmt dieser Effekt ab 20 % DME-Zusatz deutlich ab.

Ein anderes Additiv, welches in dieser Arbeit untersucht wird, ist Propen ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ). Jedoch gibt es keine Untersuchungen mit  $\text{C}_3\text{H}_6$  als Additiv bei der homogenen partiellen Oxidation von Methan. Es existieren aber eine Reihe von Stoßwellenrohr- [97, 98] und Strömungsrohrreaktor-Studien [99–102], die sich mit der Reaktionskinetik von Propen befassen.

Angesichts der geringeren Reaktivität von Methan ist die Zugabe von Additiven zum Reaktionsgemisch ein gangbarer Weg, um die Starttemperatur und die Reaktionszeit zu senken und die partielle Oxidation von Methan attraktiver für die Erzeugung von Basischemikalien zu machen. Unterschiedliche Additive beeinflussen Reaktionstemperatur und Produktspektren auf verschiedenen Reaktionswegen und führen zu anderen Ergebnissen.

### 2.2.6 Oberflächenreaktionen

Technisch wird Methanol in heterogen katalysierten Prozessen hergestellt. Die heterogen katalytische partielle Oxidation von Methan ist nicht Gegenstand dieser Arbeit. Trotzdem muss aufgrund der hohen  $S/V$ -Verhältnisse (engl. Surface-to-Volume) in Laborreaktoren der Einfluss der Reaktoroberfläche auf die Reaktion näher betrachtet werden. Für einen Vergleich der Experimente mit der kinetischen Modellierung ist es wichtig, dass die Wandeffekte minimiert werden. Dies kann entweder

durch möglichst inerte Reaktormaterialien oder kleine  $S/V$ -Verhältnisse gewährleistet werden.

In der Vergangenheit wurde die partielle Oxidation von Methan in Reaktoren aus Edelstahl durchgeführt. In den neueren Studien kamen jedoch überwiegend Reaktoren aus Glas (Quarz, Pyrex) oder Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zum Einsatz. Die große Herausforderung ist der Umgang mit dem hohen Prozessdruck. Aus diesem Grund werden die Quarzrohrreaktoren aus Sicherheitsgründen oft von einem Edelstahlrohr ummantelt.

Reaktoren aus Glas werden in der Literatur als nahezu inert angegeben, das heißt mit sehr geringer katalytischer Aktivität. Burch et al. [29] untersuchten die direkte Umsetzung von Methan zu Methanol in Reaktoren aus Edelstahl, Quarz und Pyrex in einem Bereich von 5–50 bar und einem Temperaturintervall von 648–773 K und verglichen die Ergebnisse. Während die Glasreaktoren keinen signifikanten Unterschied in der Methanolsekktivität zeigten, bildete sich in dem Edelstahlreaktor bis 20 bar kein Methanol und die Reaktion wurde nahezu bis zur vollständigen Oxidation katalysiert. Mit steigendem Druck jedoch näherten sich die Methanolsekktivitäten an. Nach dem Befüllen des Pyrexreaktors mit Kupferspänen fiel die Methanolsektivität auf fast Null zurück. Analoge Ergebnisse mit Quarz und Edelstahl erzielten auch andere Autoren [25, 64, 103, 104]. Ähnliche Untersuchungen bei 50 bar, 723 K und einer Gaszusammensetzung von  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 100/10/10$  führten Zhang et al. [36] durch. Zunächst wurde der Quarzreaktor, welcher in ein Edelstahlrohr eingebettet war, am Reaktoreingang mit einem Viton O-Ring abgedichtet, sodass das Eduktgas nur in das Quarzrohr und nicht in den Spalt zwischen Quarz und Edelstahl gelangen konnten. Hierbei erzielten sie eine Methanolsektivität von 63 %. Nach dem Entfernen des Viton O-Rings fiel die Methanolsektivität auf 31,6 %.

Studien, in denen die partielle Oxidation von Methan in Reaktoren aus Quarz durchgeführt wurde, können dennoch nicht als vollkommen inert bezeichnet werden. Rytz und Baiker [30] befüllten einen Quarzreaktor mit Quarzsplittern und erhöhten damit das  $S/V$ -Verhältnis erheblich. Dadurch fiel die Methanolsektivität, obwohl der Methanumsatz leicht anstieg, und  $\text{C}_2\text{H}_4$  wurde als Hauptprodukt identifiziert. Ähnliche Ergebnisse wurden in anderen Studien ebenfalls beobachtet [31, 47]. Dieser Effekt wurde von Ozturk et al. [105] näher untersucht. Hierbei wurde die partielle Oxidation von Methan auf einer  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche durch ein semiempirisches Quantenchemie-Verfahren analysiert. Die Aktivierung des Methans über den Sauerstoff im  $\text{SiO}_2$ -Gitter ist mit hohen Aktivierungsenergien verbunden. Folglich

ist die Bildung von  $\text{CH}_3$  über die Quarzoberfläche schwierig. Ist gasförmiger Sauerstoff vorhanden, reagiert das Methan mit dem auf der Oberfläche absorbierten Sauerstoff ( $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^*$ ) zu absorbiertem Methanol ( $\text{O}_2^* + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}^* + \text{O}^*$ ). Das absorbierte Methanol bildet unter H-Abspaltung Formaldehyd ( $\text{CH}_3\text{OH}^* \rightarrow 2\text{H}^* + \text{CH}_2\text{O}$ ). Die theoretische Untersuchung von Ozturk et al. [105] lässt sich durch die experimentelle Studie von Kastanas et al. [106] bestätigen. Diese fanden heraus, dass Reaktoren aus Vycorglas [107] und Quarzglas eine Aktivität bei der Bildung von  $\text{CH}_2\text{O}$  zeigen. Über 893 K katalysieren diese Materialien die C–C-Kopplung bzw. die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_6$  über  $\text{CH}_3$ . Weitere Reaktormaterialien, die Kastanas et al. untersuchten, sind  $\text{MgO}$  und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Tonerde). Diese sind aktiver als die Quarzmaterialien und produzieren hauptsächlich  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ .

Die Forschungsarbeiten bezüglich der Reaktormaterialien zeigen, dass eine vollkommen inerte Reaktoroberfläche nicht existiert. Dennoch eignen sich bei der partiellen Oxidation von Methan Reaktoren aus Glas wesentlich besser als Reaktoren aus Metall.

## 2.3 Reaktionskinetik homogener Gasphasenreaktionen

Mit Hilfe der Thermodynamik können Größen, wie spezifische Wärmekapazitäten  $c_p$ , spezifische Enthalpien  $h$  oder spezifische Entropien  $s$  berechnet werden. Darüber hinaus kann unter Berücksichtigung von Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Gleichgewichtszustand eines Systems bestimmt werden. Jedoch macht die Thermodynamik keine Aussage darüber, auf welchem Reaktionsweg sich ein Gleichgewicht einstellt. Die chemische Reaktionskinetik gibt Auskunft darüber, auf welchem Reaktionsweg und wie schnell sich das Gleichgewicht eines chemischen Systems einstellt [108]. In den folgenden Kapiteln werden die Grundlagen der Reaktionskinetik homogener Gasphasenreaktionen erläutert. Ferner wird auf die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit näher eingegangen.

### 2.3.1 Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit gibt an, wie schnell eine Spezies, die an einer chemischen Reaktion teilnimmt, verbraucht oder gebildet wird. Chemische Reaktionen,



die auf molekularer Ebene genau so ablaufen, wie in einer Reaktionsgleichung angegeben, nennt man Elementarreaktionen [109]. Die Summe der Elementarreaktionen ergibt die globale Reaktion (Bruttoreaktion). Die mathematische Schreibweise einer reversibel ablaufenden Elementarreaktion lautet:



Die stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  der Spezies  $A_i$  auf der Eduktseite sind negativ und auf der Produktseite positiv festgelegt.

Reaktionen, die den Zerfall oder die Umlagerung eines Moleküls beschreiben ( $A \rightarrow \text{Produkte}$ ) werden auch als unimolekulare Reaktionen bezeichnet und besitzen ein Zeitgesetz erster Ordnung. Das bedeutet, dass die zeitliche Konzentrationsänderung proportional zur Konzentration  $A_1$  ist. Bimolekulare Reaktionen sind die am häufigsten vorkommenden Reaktionen ( $A + B \rightarrow \text{Produkte}$ ). Sie haben ein Zeitgesetz zweiter Ordnung. In diesem Fall reagieren zwei Teilchen miteinander. Beispielsweise handelt es sich hierbei um eine Dimerisierung, Hydrierung oder Chlorierung eines olefinischen Kohlenwasserstoffs. Termolekulare Reaktionen verlaufen nach einem Zeitgesetz dritter Ordnung und sind sehr selten ( $A + B + C \rightarrow \text{Produkte}$ ). Hierbei müssen drei Teilchen zur gleichen Zeit reagieren. Als Beispiel hierfür können Rekombinationsreaktionen genannt werden.

Chemische Reaktionen haben häufig einen komplizierten Verlauf und die Reaktionssysteme bestehen aus einer Vielzahl von Teilschritten. Die Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_j$  ( $j = 1, \dots, M$ ) eines Reaktionssystems stehen in Beziehung mit der zeitlichen Konzentrationsänderung  $dc_i/dt$  der einzelnen Spezies  $i$  ( $i = 1, \dots, N$ ). Mit der Gleichung (2.24) können aus der gemessenen zeitlichen Konzentrationsänderung die Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt werden.

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^M \nu_{ij} r_j \quad (2.24)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches und der Temperatur bestimmt und mathematisch mit dem Potenzansatz beschrieben (s. Gleichung (2.25)). Für eine Elementarreaktion  $j$  ergibt sich die Netoreaktionsgeschwindigkeit  $r_j$  aus der Differenz der Hinreaktion  $r_j^+$  und der Rückreaktion  $r_j^-$ . Hierin werden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_j^+$  für die Hin-

und  $k_j^-$  für die Rückreaktion mit der molaren Konzentration der Spezies  $c_i$ , potenziert mit dem jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_{ij}$ , multipliziert.

$$r_j = r_j^+ - r_j^- = k_j^+ \prod_{i=1}^N c_i^{\nu'_{ij}} - k_j^- \prod_{i=1}^N c_i^{\nu''_{ij}} \quad (2.25)$$

Bei Gleichgewichtsreaktionen, die sich im chemischen Gleichgewicht befinden, ist die Geschwindigkeit der Rückreaktion genau so groß wie die Geschwindigkeit der Hinreaktion. Daraus resultiert für die Nettoreaktionsgeschwindigkeit  $r_j = 0$ .

$$k_j^+ \prod_{i=1}^N c_i^{\nu'_{ij}} = k_j^- \prod_{i=1}^N c_i^{\nu''_{ij}} \quad (2.26)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion stehen im Zusammenhang mit der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten  $K_{c_j}$ .

$$K_{c_j} = \frac{k_j^-}{k_j^+} = \prod_{i=1}^N c_i^{(\nu'_{ij} - \nu''_{ij})} \quad (2.27)$$

Die Gleichung (2.27) beschreibt über das Massenwirkungsgesetz den thermodynamischen Zustand eines Reaktionssystems im chemischen Gleichgewicht. Mit der Beziehung für die Gibbs'sche freie Enthalpie ( $\Delta G = -R T \ln K = \Delta H - T \Delta S$ ) lässt sich  $K_{c_j}$  berechnen (s. Gleichung (2.28)). Bei Reaktionen mit einer Änderung der Gesamtstoffzahl muss eine Druckkorrektur erfolgen.

$$K_{c_j} = \exp \left[ \frac{\Delta S_j}{R} - \frac{\Delta H_j}{R T} \right] \left[ \frac{p_0}{R T} \right]^{\sum_{i=1}^N (\nu'_{ij} - \nu''_{ij})} \quad (2.28)$$

Hier ist  $p_0$  der Atmosphärendruck. Die Werte für die Enthalpie  $\Delta H_j$  und die Entropie  $\Delta S_j$  für die Reaktion  $j$  gelten für ideale Gase. Mit der Gleichung (2.28) ist es möglich, die Gleichgewichtskonstanten aus den thermodynamischen Daten zu bestimmen.

### 2.3.2 Temperaturabhängigkeit der kinetischen Parameter

Untersuchungen zeigten, dass bei fast allen Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  sehr stark von der Temperatur abhängt. Mit steigender Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit stark zu, weil mit steigender Temperatur die Stoßenergie beim Zusammenstoß der Reaktionspartner ebenfalls zunimmt. Näherungsweise gilt,

dass bei einer Temperaturerhöhung um 10 K die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  verdoppelt wird [110]. Diese Temperaturabhängigkeit wird durch den Arrheniusansatz beschrieben:

$$k_j = A_{0j} T^{\beta_j} \exp\left(\frac{-E_{A_j}}{R T}\right) \quad (2.29)$$

Hintergrund ist die Modellvorstellung, dass mit der Temperaturerhöhung die Reaktionsgeschwindigkeit und somit auch die Stoßenergie der Moleküle steigt. Jedoch führt nicht jeder Stoß zu einer Reaktion. Dazu ist eine Mindestenergie notwendig, die als Aktivierungsenergie  $E_{A_j}$  bezeichnet wird. Moleküle, die diesen Energiebetrag aufweisen, sind in der Lage, eine Reaktion durchzuführen. Bei Dissoziationsreaktionen entspricht die Aktivierungsenergie maximal der Bindungsenergie. Falls beim Bindungsbruch gleichzeitig neue Bindungen entstehen, kann die Aktivierungsenergie gegen null gehen.  $A_{0j}$  wird als Stoßfaktor bezeichnet und ist ein Maß für die Stoßrate der Reaktionspartner.  $\beta_j$  ist der Temperaturexponent und beschreibt die geringe Temperaturabhängigkeit des Stoßfaktors  $A_{0j}$ .

Bei sehr hohen Temperaturen oder bei sehr niedriger Aktivierungsenergie nähert sich der Exponentialterm in Gleichung (2.29) dem Wert 1. In diesem Fall wird die Reaktionsgeschwindigkeit vom Stoßfaktor  $k_j = A_{0j} T^{\beta_j}$  bestimmt. Bei uni-, bi- und termolekularen Reaktionen kann dieser Fall unterschiedlich aufgefasst werden [108].

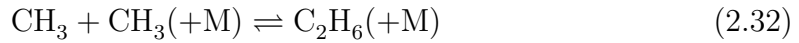
- Der Kehrwert von  $A_{0j}$  entspricht bei unimolekularen Reaktionen der mittleren Lebensdauer eines reaktiven Teilchens. Bei Dissoziationsreaktionen hängt die Lebensdauer von der Frequenz der Schwingung ab. Für  $A_{0j}$  ergeben sich durch die doppelte Schwingungsfrequenz der Bindung Werte von  $10^{14}$ – $10^{15} \text{ s}^{-1}$ .
- Bei bimolekularen Reaktionen entspricht der Stoßfaktor  $A_{0j}$  einer Stoßzahl. Dies ist die Anzahl der Stöße zwischen zwei Molekülen pro Zeiteinheit. Somit wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Stoßzahl bei fehlender Aktivierungsenergie oder sehr hohen Temperaturen begrenzt. Durch die kinetische Gastheorie ergeben sich für  $A_{0j}$  Werte von  $10^{13}$ – $10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .
- Bei einer termolekularen Reaktion kann  $A_{0j}$  ebenfalls aus der Stoßzahl hergeleitet werden. Hierbei muss bei der bimolekularen Reaktion ein dritter Reaktionspartner dazu treffen, um die frei werdende Energie aufzunehmen. Es ist jedoch sehr schwierig, den Stoß von drei Molekülen als hinreichend gleichzeitig anzugeben. Folglich ist es schwierig, Zahlenwerte für  $A_{0j}$  anzugeben.

### 2.3.3 Druckabhängigkeit der kinetischen Parameter

Neben der Temperatur spielt der Druck bei den Reaktionsgeschwindigkeiten von Elementarreaktionen ebenso eine wichtige Rolle. Rekombinations- oder Dissoziationsreaktionen sind typische druckabhängige Reaktionen und beruhen auf komplex ablaufenden Reaktionsfolgen. Ein Beispiel für eine Rekombinationsreaktion ist die Bildung von  $C_2H_6$  aus zwei Methylradikalen ( $CH_3$ ). Bei genügend hohem Druck kann sich die Kinetik ändern und die Reaktion nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung ablaufen (s. Reaktion (2.30)). Bei niedrigen Drücken wird eine dritte Spezies  $M$  benötigt, um durch den Stoß frei werdende Energie abzuführen. Dabei verhält sich  $M$  inert in der Reaktion und die Reaktion (2.31) läuft nach einem Zeitgesetz 3. Ordnung ab [111].



Zwischen der Niederdruck- und der Hochdruckgrenze zeigt die Reaktion weder ein Zeitgesetz 2. noch 3. Ordnung. In diesem Bereich, der als Fall-Off-Bereich bezeichnet wird, ist das Zeitgesetz sehr komplex. In diesem Fall wird der dritte Kollisionspartner ( $M$ ) in Klammern geschrieben:



An der Niederdruckgrenze und im Fall-Off-Bereich wird der Reaktionsgeschwindigkeitsansatz komplexer.

#### 2.3.3.1 Dreikörperreaktion

Bei einer Dreikörperreaktion muss in der Gleichung (2.25) ein dritter Reaktionspartner berücksichtigt werden. Folglich ändert sich die Gleichung zu:

$$r_j = \left( \sum_{i=1}^N a_{ij} c_i \right) \left( k_j^+ \prod_{i=1}^N c_i^{\nu'_{ij}} - k_j^- \prod_{i=1}^N c_i^{\nu''_{ij}} \right) \quad (2.33)$$

Der erste Klammerausdruck beinhaltet den Dreikörperfaktor  $a_{ij}$  und die Konzentrationen der Spezies  $c_i$ , die an der Reaktion  $j$  teilnehmen. Wenn alle Spezies im Gemisch als Dreikörper-Reaktionspartner wirken, ist  $a_{ij} = 1$  und der erste Klam-

merausdruck gibt die Gesamtkonzentration in der Mischung wieder.

$$M = \sum_{i=1}^N c_i \quad (2.34)$$

### 2.3.3.2 Reaktionsgeschwindigkeit im Fall-Off-Bereich

Die Reaktionsgeschwindigkeit im Fall-Off-Bereich wird mit der Lindemann-Theorie beschrieben [112]. Das Modell beruht auf dem unimolekularen Zerfall eines Moleküls. Ein Zerfall ist nur dann möglich, wenn das Molekül A ausreichend Energie zur Spaltung der eigenen Bindung aufweist. Die benötigte Energie zur Spaltung der Bindung wird durch einen Stoß mit einem anderen Molekül M zugeführt (Reaktion (2.35)). Das angeregte Molekül  $A^*$  kann durch einen weiteren Stoß seine Energie wieder verlieren oder es zerfällt über einen unimolekularen Schritt in das Produkt P (Reaktion (2.36)).



Es gibt zwei Grenzfälle für die Reaktionsgeschwindigkeit, die Niederdruckgrenze (2.37) und die Hochdruckgrenze (2.38). Die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten lassen sich in der Arrhenius Schreibweise wie folgt wiedergeben:

$$k_0 = A_0 T^{\beta_0} \exp\left(\frac{-E_{A_0}}{R T}\right) \quad (2.37)$$

$$k_\infty = A_\infty T^{\beta_\infty} \exp\left(\frac{-E_{A_\infty}}{R T}\right) \quad (2.38)$$

Mit der Lindemann-Theorie wird der Fall-Off-Bereich zwischen den beiden Druckgrenzen beschrieben. Für den gesamten Druckbereich wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante folgendermaßen definiert:

$$k = k_\infty \left( \frac{P_r}{1 + P_r} \right) F \quad (2.39)$$

$P_r$  ist der reduzierte Druck, dessen Definition lautet:

$$P_r = \frac{k_0 c_M}{k_\infty} \quad (2.40)$$

$c_M$  ist die Konzentration der inerten Spezies in der Reaktionsmischung und beinhaltet den Dreikörpereffekt.  $F$  ist der Ausbreitungsfaktor, der für den Lindemann-Mechanismus 1 beträgt. Der Reaktionsgeschwindigkeitsansatz kann wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{dc_P}{dt} = \frac{k_\infty k_0 c_M}{k_0 c_M + k_\infty} F c_A \quad (2.41)$$

Experimentelle Daten zeigten, dass der Reaktionsgeschwindigkeitsansatz in Gleichung (2.41) nicht zufriedenstellend ist. Der Lindemann-Mechanismus berücksichtigt nicht, dass Reaktionen nur ablaufen, wenn ein bestimmter Anregungszustand vorliegt. Nur wenn sich die Stoßenergie an bestimmten Stellen im Molekül konzentriert, findet die Reaktion statt. Eine bessere Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit im Fall-Off-Bereich wurde von der Arbeitsgruppe um Troe entwickelt [113, 114]. Hierbei wird die Intensität der Stoßenergie zwischen den Molekülen mit dem Ausbreitungsfaktor  $F$  berücksichtigt.  $F$  ist eine Funktion der Temperatur und lautet:

$$\log F = \left[ 1 + \left[ \frac{\log P_r + c}{n - d(\log P_r + c)} \right]^2 \right]^{-1} \log F_c \quad (2.42)$$

Die Konstanten  $c$ ,  $n$  und  $d$  sind wie folgt definiert:

$$c = -0,4 - 0,67 \log F_c \quad (2.43)$$

$$n = 0,75 - 1,27 \log F_c \quad (2.44)$$

$$d = 0,14 \quad (2.45)$$

$F_c$  ist eine Funktion der Temperatur und wird nach Gleichung (2.46) berechnet:

$$F_c = (1 - a) \exp\left(\frac{-T}{T^{***}}\right) + a \exp\left(\frac{-T}{T^*}\right) + \exp\left(\frac{-T^{**}}{T}\right) \quad (2.46)$$

Die Troe Parameter  $a$ ,  $T^{***}$ ,  $T^*$  und  $T^{**}$  sind experimentell zu bestimmen.

## 2.4 Massenspektrometrie

Die Analyse der Gasphase in dieser Arbeit erfolgt am Ende des Strömungsrohrreaktors. In diesem laufen die komplexen Reaktionen ab, die auf einzelnen Elementarreaktionen basieren. Hierzu wird die Massenspektrometrie-Technik beschrieben, um

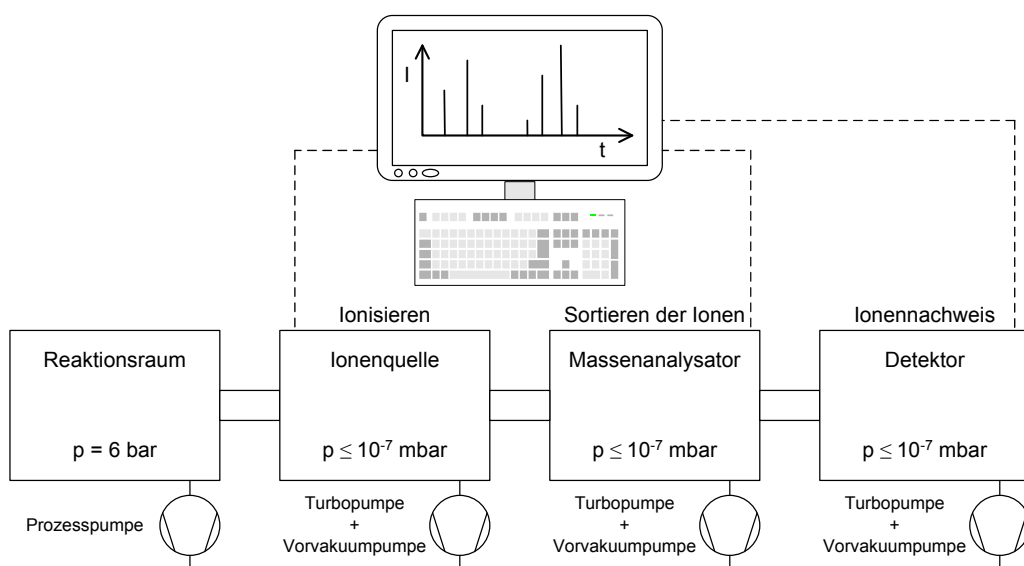


Abb. 2.1: Allgemeiner schematischer Aufbau eines Massenspektrometers nach [117].

zu erläutern, wie aus Signalintensitäten die Konzentrationen der einzelnen Spezies bestimmt werden, aus denen dann Rückschlüsse auf die Reaktionsabläufe gezogen werden können.

Im folgenden Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen und die Funktionsweise eines Massenspektrometers näher erläutert. Im Fokus steht dabei die Flugzeitmassenspektrometrie (ToF-MS), welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde. Es gibt jedoch auch andere Typen von Massenspektrometern. Hierzu zählen Sektorfeld-, Quadrupol- und Ionenfallen-Massenspektrometer. Für eine umfangreiche Beschreibung dieser Massenspektrometer sei auf [115, 116] verwiesen.

Das Prinzip eines Massenspektrometers ist es, aus anorganischen und organischen Proben Ionen zu erzeugen. Die Ionen werden nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) getrennt und in einem Registriersystem qualitativ erfasst. Dabei kann die Ionisation der Substanz auf unterschiedlichen Wegen erfolgen, wie z. B. thermisch, durch elektrische Felder oder durch den Beschuss mit energiereichen Elektronen, Ionen oder Photonen [115].

In der Abbildung 2.1 ist ein allgemeiner schematischer Aufbau eines Massenspektrometers dargestellt. Das Massenspektrometer ist nach einem einfachen Grundschemata aufgebaut und besteht aus 3 Einheiten. Die Probe wird aus dem Reaktionsraum in die Ionenquelle des Massenspektrometers eingeleitet. Hierbei wird der Reaktionsdruck von 6 bar auf den Betriebsdruck des Massenspektrometers von etwa  $10^{-7}$  mbar

abgesenkt und die Probe ionisiert. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes werden die Teilchen in Richtung des Massenanalysators beschleunigt. Im Massenanalysator werden die Teilchen nach dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis sortiert. Da alle einfach ionisierten Teilchen die gleiche kinetische Energie aufnehmen, durchfliegen Ionen mit geringer Masse den Massenanalysator schneller als schwere Ionen. Anschließend werden die Ionen am Detektor erfasst, woraufhin die erhaltenen Signale in einem Massenspektrum wiedergegeben werden.

### 2.4.1 Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie

Die Aufgabe eines Flugzeitmassenspektrometers ist, Ionen mit unterschiedlichem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis in einer feldfreien Driftstrecke zeitlich zu analysieren. In der Abbildung 2.2 ist ein einfaches lineares Flugzeitmassenspektrometer schematisch dargestellt. Zunächst werden die neutralen Spezies in der Ionenquelle durch Elektronen oder Photonen ionisiert (s. Kapitel 2.4.3). Anschließend passieren die Ionen eine elektrische Beschleunigungsstrecke ( $x_{BS}$ ). Hier nehmen alle gleich geladenen Ionen die gleiche Energie auf. In einem elektrischen Feld hängt die aufgenommene Energie von der Ladung ab und ist unabhängig von der Masse. Nach der Beschleunigungsphase im elektrischen Feld gelangen die Ionen in die feldfreie Driftstrecke. Hier wird die potentielle Energie  $E_{pot}$  vollständig in die kinetische Energie  $E_{kin}$  umgewandelt. Es gilt:

$$E_{pot} = e z s E_s = e z U_B = \frac{1}{2} m_i v^2 = E_{kin} \quad (2.47)$$

$$v = \sqrt{\frac{2 e z U_B}{m_i}} \quad (2.48)$$

$$t = \frac{d}{v} = \frac{d}{\sqrt{\frac{2 e z U_B}{m_i}}} \quad (2.49)$$

In der Gleichung (2.47) sind  $e$  die Elementarladung,  $z$  die Ladungszahl des Ions,  $s$  die Strecke im Beschleunigungsfeld mit der elektrischen Feldstärke  $E_s$ ,  $U_B$  die Spannung in der Beschleunigungsstrecke,  $m_i$  die Masse des Ions  $i$  und  $v$  seine Geschwindigkeit. Nach Gleichung (2.47) haben alle Teilchen annähernd die gleiche kinetische Energie  $E_{kin}$ . Dadurch bedingt besitzen leichte Ionen eine höhere Geschwindigkeit als schwere Ionen und erreichen somit den Detektor früher. In der feldfreien Driftstrecke werden die langsamen Ionen also von den schnellen Ionen an einem gewissen Punkt über-



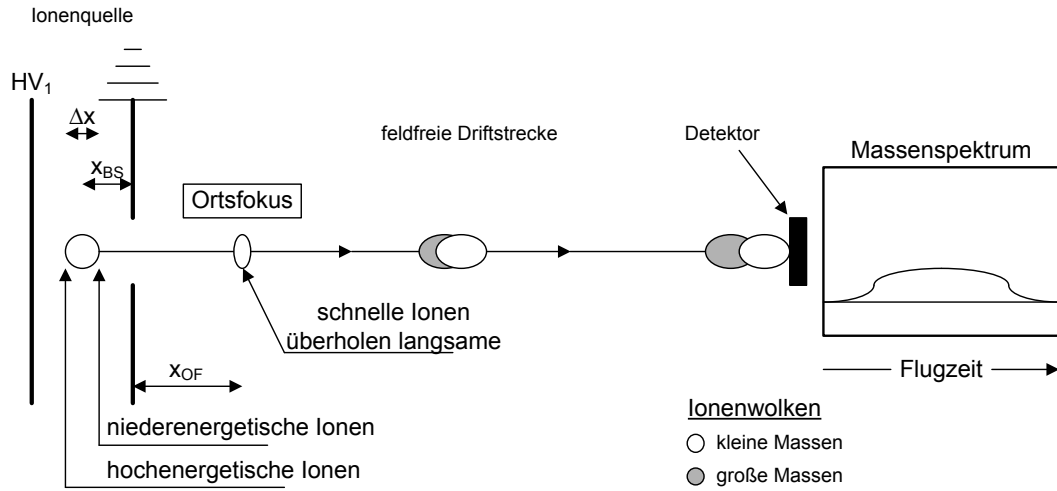


Abb. 2.2: Schematischer Aufbau eines einfachen linearen Flugzeitmassenspektrometers nach [118].

holt. Dieser Punkt liegt für die Ionen mit unterschiedlichen  $m/z$  an der gleichen Stelle und wird Ortsfokus ( $x_{OF}$ ) genannt. Hier kommt es zu einer Komprimierung des Ionenpakets. Die Flugzeit  $t$ , die zum Zurücklegen der gesamtfeldfreien Driftstrecke  $d$  benötigt wird, lässt sich mit der Gleichung (2.49) berechnen. Damit eine Trennung der Ionen nach Ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis erfolgen kann, muss die Ionenquelle gepulst betrieben werden. Ansonsten würde der Detektor kontinuierlich von Teilchen verschiedener  $m/z$  getroffen werden und eine Trennung der Ionen wäre somit nicht möglich. Die Pulsung ermöglicht, dass Ionen mit unterschiedlichen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen als Ionenpakete am Detektor auftreffen. Durch verschiedene Startpunkte im Beschleunigungsfeld und unterschiedliche kinetische Energien der Moleküle vor der Ionenbildung, haben Ionen eines  $m/z$  leicht unterschiedliche kinetische Energien beim Eintritt in die Driftstrecke. Die Ionenpakete besitzen am Detektor also eine zeitliche Ausdehnung, die die Auflösung des Massenspektrometers bestimmt. Die Auflösung gibt den kleinsten Unterschied zweier Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse an, bei dem zwei benachbarte Signale voneinander getrennt werden können. Sie ist wie folgt definiert:

$$R_m = \frac{m}{\Delta m} \quad (2.50)$$

Hierin sind  $m$  die Masse und  $\Delta m$  die Halbwertsbreite der Signalintensitäten. Bei Flugzeitmassenspektrometern besteht mit  $m \propto t^2$  die einfache quadratische Abhän-

gigkeit zwischen Masse und Flugzeit. Durch Differentiation nach der Zeit ( $\Delta m \propto 2t \Delta t$ ) und Einsetzen in die Gleichung (2.50) ergibt sich:

$$R_t = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2 \Delta t} \quad (2.51)$$

Wenn sich zwei benachbarte Signale geringfügig überlappen, hat dies keine Auswirkung auf die Lage der Maxima. Zwei Signale sind nach der 10 %-Taldefinition ausreichend getrennt, wenn die Überlappung weniger als 10 % beträgt [115]. Dennoch sollten Signale möglichst vollständig getrennt werden, damit die Analyse der Daten möglichst genau erfolgt. Das Auflösungsvermögen eines einfachen linearen Flugzeitmassenspektrometers mit  $m/\Delta m \approx 500$  ist gering [115]. Eine geeignete Maßnahme zur Vermeidung von Signalausdehnungen und somit Steigerung des Auflösungsvermögens ist der Einsatz eines Reflektrons.

### 2.4.2 Reflektron und Ionenextraktion

Ein Reflektron dient als Ionenspiegel. Es verlängert die Driftstrecke und fokussiert die Ionenpakete auf den Detektor, um das Auflösungsvermögen des Flugzeitmassenspektrometers zu erhöhen. In der Abbildung 2.3 ist ein typischer Aufbau eines Flugzeitmassenspektrometers mit Reflektron dargestellt. Die Erfindung des Reflektrons geht auf das Jahr 1973 durch Mamyrin et al. [119] zurück. Die Ionen gelangen nach der feldfreien Driftstrecke in das Reflektron. Hier werden sie durch das elektrische Feld abgebremst, bis ihre kinetische Energie Null ist. Anschließend werden sie unter einem leichten Winkel in die entgegengesetzte Richtung beschleunigt und detektiert. Die Ionen mit höherer kinetischer Energie dringen dabei tiefer in die Bremsfelder des Reflektrons ein und werden später umgelenkt als langsame Ionen mit geringerer kinetischer Energie. Deshalb verweilen Ionen mit höherer kinetischer Energie länger im Reflektron. Dadurch werden Unterschiede in den Ausgangsenergien kompensiert und die Ionen einer Spezies möglichst gleichzeitig detektiert.

Auch durch eine zweistufige Ionenextraktion kann die räumliche Ionenverteilung und der Einfluss der Ausgangsenergien minimiert werden. Hierbei werden Flugzeitunterschiede, die aus unterschiedlichen Startpositionen resultieren, kompensiert. Langsame Ionen werden im Ortsfokus von schnellen Ionen überholt. Bei linearen Flugzeitmassenspektrometern muss die Ionenextraktion so betrieben werden, dass der Ortsfokus in der Detektorebene liegt. In diesem Fall ist die Driftstrecke sehr

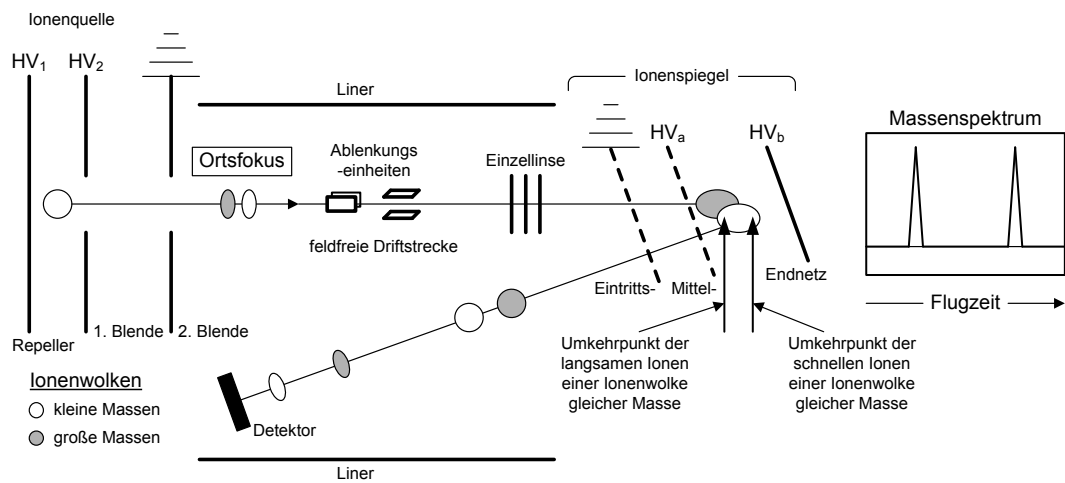


Abb. 2.3: Schematischer Aufbau eines Reflektron Flugzeitmassenspektrometers nach [118] mit den einzelnen Elementen (s. Kapitel 3.1).

kurz, was mit einer schlechten Trennwirkung des Massenspektrometers verbunden ist. Jedoch kann nach Wiley und McLaren [120] der Ortsfokus mit einem zusätzlichen Extraktionsfeld weiter entfernt von der Ionenquelle positioniert werden. An diesem Ortsfokus 2. Ordnung werden die Ionenpakete optimal komprimiert. Dieser Fokuspunkt liegt sehr nahe an der Beschleunigungsstrecke, weshalb dafür ein Reflektron benötigt wird. Dadurch wird aufgrund der räumlichen Fokussierung das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers verbessert.

Die Kombination aus Reflektron und zweistufiger Ionenextraktion nach Wiley und McLaren ermöglichen die Verwendung höherer Extraktionsfeldstärken, wodurch das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers verbessert wird.

### 2.4.3 Elektronenstoß-Ionisation

Die Teilchen im Massenspektrometer werden durch die Ionisation leicht detektierbar. Es gibt verschiedene Methoden zur Ionisierung von Atomen oder Molekülen. Hier wird die Elektronenstoß-Ionisation näher erläutert, für andere Methoden wie Photoionisation, Laserionisation, chemische Ionisation oder Elektronensprayionisation wird auf die Literatur [115, 116] verwiesen.

Die Ionisation eines Teilchens geschieht durch Entfernen eines Elektrons ( $e^-$ ). Die Mindestenergie, die dazu notwendig ist, wird als Ionisierungsenergie (EI) bezeichnet. Als Elektronenquelle wird oft ein glühender Wolframdraht verwendet. Anschließend werden die emittierten Elektronen in einem elektrischen Feld beschleunigt. Die ki-

netische Energie der  $e^-$  dient zur Ionisation des Teilchens [115].



Die Reaktionsgleichung (2.52) beschreibt die Ionisation des Moleküls  $M$ . Hat das Elektron eine wesentlich höhere kinetische Energie als für die Ionisation notwendig, verbleibt ein Teil dieser Energie im Ion und führt dazu, dass Bindungen des Ions gebrochen werden. Dieser Prozess wird Fragmentierung genannt. Durch zu hohe Fragmentierung können die Signale von verschiedenen Spezies sich überlagern und erschweren somit die Analyse des Reaktionsgemisches (s. Abbildung 3.4). Um eine hohe Fragmentierung zu vermeiden, muss die Ionisierungsenergie möglichst so gewählt werden, dass sie knapp über der Ionisierungsenergien der entsprechenden Spezies liegt.

### 2.4.4 Detektion

Ein Faraday-Cup ist der einfachste Detektor. In der becherförmigen Elektrode geben Ionen ihre Ladung ab. Hierbei wird der abfließende Strom über die Elektrode mit einem Elektrometer-Vorverstärker in eine Spannung umgewandelt. Der Elektrometer-Vorverstärker ist direkt mit dem Analysator verbunden, sodass das Ausgangssignal dem Datenauswertesystem zugeführt werden kann [117]. Die Ionendetektion in einem Massenspektrometer mit einer Multi-Channel-Plate (MCP) funktioniert nach dem gleichen Prinzip.

In Abbildung 2.4 ist eine schematische Darstellung einer MCP zu sehen. In einer MCP werden Ionen in elektrische Signale umgewandelt. Das elektrische Signal ist proportional zu der Menge der Ionen mit gleicher Flugzeit und es wird die Zahl der Ionen innerhalb eines Signals gezählt. Die MCP besteht aus einer etwa 1 mm dicken Platte, die sehr viele Kanäle, sogenannte Elektronenvervielfacherröhren, besitzt. Die Kanäle haben einen Durchmesser in der Größenordnung von 6–25  $\mu\text{m}$  und sind um  $5^\circ$ – $15^\circ$  gegen die Plattenachse geneigt. Durch die Neigung wird gewährleistet, dass die auftreffenden Ionen mehrmals gegen die Kanalwand stoßen. Aufgrund der Kollisionen mit der Innenwand des Kanals werden Sekundärelektronen aus dieser herausgelöst, woraufhin diese, wegen eines Potenzialunterschieds zwischen Ober- und Unterseite, entlang des Kanals in Richtung höherer Potenziale beschleunigt werden. Weitere Stöße mit der Wand lösen wiederum weitere Sekundärelektronen

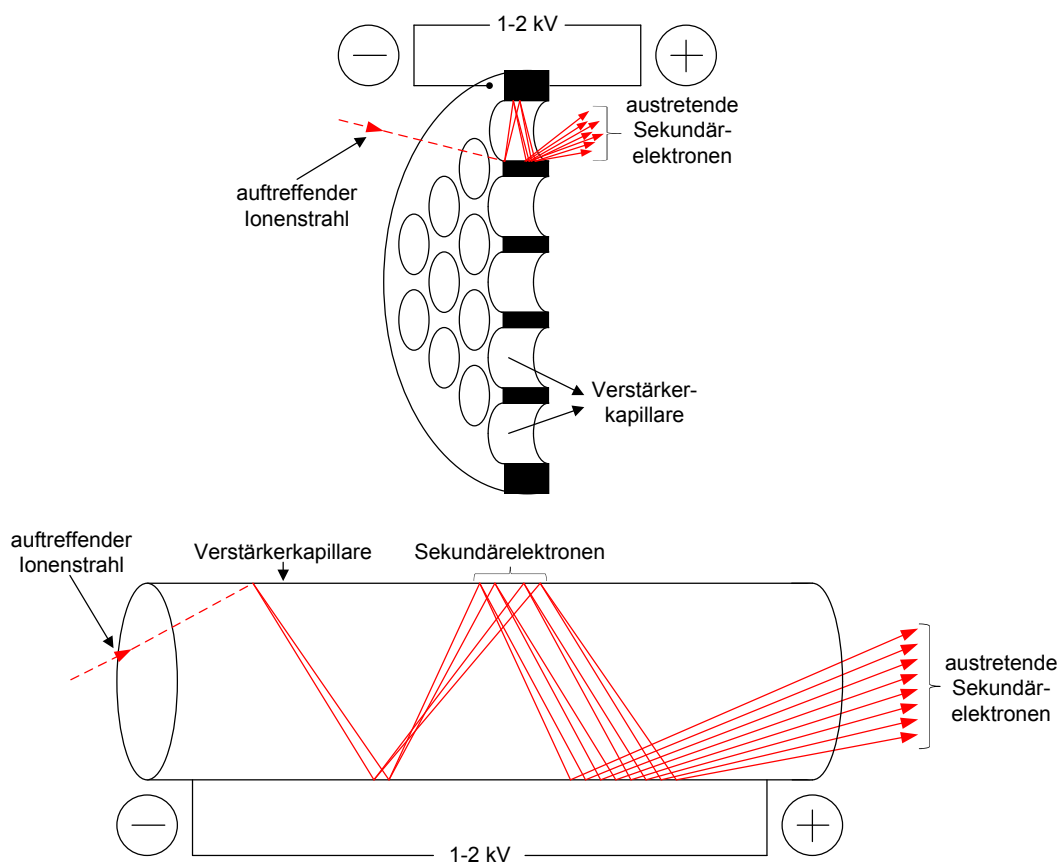


Abb. 2.4: Schematische Darstellung einer Multi-Channel-Plate (oben), linearen Elektronenvervielfacherröhre in einer Multi-Channel-Plate (unten), nach [115].

heraus. Durch Vielfachstöße steigert sich am Kanalaustritt die Anzahl der Elektronen zu sogenannten Elektronenlawinen. Am Ausgang der Anode ist demnach ein Stromimpuls messbar, der mit einem Analog-Digital-Wandler in ein digitales Signal umgewandelt wird [115].

In diesem Kapitel wurden die Grundlagen, die zum Verständnis dieser Arbeit erforderlich sind, näher erläutert. Im nächsten Abschnitt wird der experimentelle Aufbau und die Datenauswertung zur Quantifizierung der detektierten Spezies mit Hilfe des ToF-MS beschrieben. Darüber hinaus wird der Strömungsrohrreaktor genauer vorgestellt.



## 3 Experimenteller Aufbau und Durchführung

In diesem Abschnitt wird der experimentelle Aufbau und das eingesetzte ToF-MS, das Kalibrationsverfahren sowie die Berechnung der Molenbrüche der Hauptspezies beschrieben. Darüber hinaus wird die Entwicklung des Strömungsrohrreaktors aufgezeigt und die typischen Merkmale wie Temperaturprofil, Verweilzeit und das Strömungsverhalten zur Charakterisierung des eingesetzten Rohrreaktors näher erläutert.

### 3.1 Funktionsweise des verwendeten ToF-MS

Die Analyse der Experimente in dieser Arbeit wird mit einem ToF-MS-Reflektron mit zweistufigem Ionenreflektor und zweistufiger Ionenextraktion von der Firma Kaesdorf durchgeführt. Das Grundprinzip wurde im Kapitel 2.4.2 erläutert. Die einzelnen Elemente des verwendeten ToF-MS sind schematisch in der Abbildung 2.3 dargestellt. Durch den zweistufigen Ionenreflektor werden unterschiedliche Flugzeiten der Ionen durch unterschiedliche Startenergien kompensiert. Die zweistufige Ionenextraktion ermöglicht die räumliche Fokussierung. Dadurch werden Flugzeitunterschiede, die aus unterschiedlichen Startpositionen resultieren kompensiert und die Massenauflösung des Gerätes erhöht. Die Ionen werden zwischen der Abstoßelektrode, dem sogenannten Repeller, und der ersten Blende erzeugt. Die Ionisation erfolgt gepulst, damit sie nicht gleichzeitig mit der Beschleunigung stattfindet. Andernfalls wird die Zeitunschärfe größer, wenn immer neue Moleküle ionisiert werden, während die anderen schon beschleunigt werden. Die nominelle kinetische Energie der Elektronen beträgt in allen Experimenten 20 eV. An die zweite Blende wird ein negatives Potential angelegt, das zur räumlichen Fokussierung des Ionenstrahls dient. Anschließend durchfliegen die Ionen die Driftstrecke. Auf die Driftstrecke darf kein

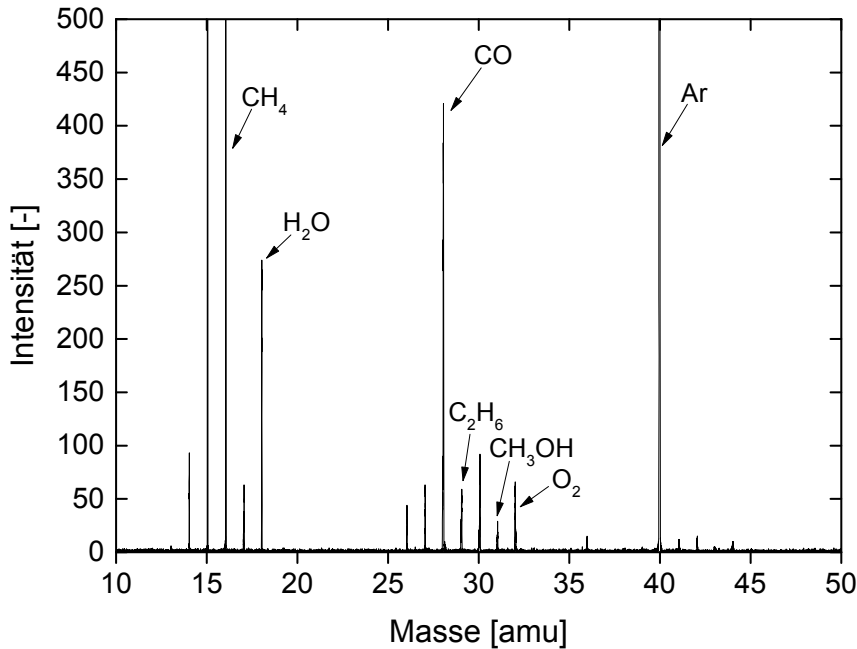


Abb. 3.1: Rohdatenspektrum des Produktgases aus dem Experiment mit der Eduktgaszusammensetzung von  $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6 = 58,93/35,71/3,57/1,79$  (in Mol%) bei 723 K und  $\phi = 21,75$ .

elektrisches Feld wirken. Deshalb wird die Flugstrecke durch den Liner gegenüber dem Massepotential der Vakuumkammer bzw. des Gehäuses abgeschirmt. Zwischen der zweiten Blende und der Driftstrecke befinden sich die zwei Ablenkungseinheiten, die je aus zwei Platten bestehen. Hierdurch wird die Flugrichtung der Ionen in x- und y-Richtung eingestellt, damit sie möglichst optimal auf dem Detektor auftreffen. Hinter den Ablenkungseinheiten befindet sich die Einzellinse, die die Divergenz des auslaufenden Ionenstrahls durch Raumladungseffekte kompensiert. Das Reflekttron ist zweistufig aufgebaut und besteht aus Eintritts-, Mittel- und Endnetz. Hier werden die Ionen abgebremst und unter einem leichten Winkel in die entgegengesetzte Richtung wieder beschleunigt. Das Massenspektrometer, das in dieser Arbeit verwendet wird, erreicht eine Massenauflösung von  $m/\Delta m \approx 2000$ . Die Detektion der Ionen erfolgt mit einem zweistufigen Vielkanaldetektor (Multi-Channel-Plate) in Chevron-Anordnung. Durch das Auftreffen der Ionen auf der MCP kommt ein Spannungssignal zustande, das durch den Vorverstärker verstärkt wird. Für die Datenaufnahme wird eine Schwelle gesetzt, die so groß ist, dass ein einzelnes ankomm-



mendes Ion diesen Wert überschreitet. Dadurch wird die Grundlinie Null, wenn kein Signal da ist. Im besten Fall trifft nur ein Ion innerhalb einer Kanalbreite am Detektor ein. Anschließend werden die einzelnen Spektren aufsummiert, um ein gutes Signal/Rauschen-Verhältnis zu erzielen. Die Ionensignale werden über eine Vielkanalanalysator-Einsteckkarte FAST P7887 mit einer minimalen Kanalbreite von 250 ps erfasst. Die Hochspannungen werden manuell am Potentiometer eingestellt und über einen Analog-Digital-Wandler im Computer eingelesen. Die Datenerfassung erfolgt computergesteuert mit der TOF5.0 Software (Firma Kaesdorf). Die Einzelspektren werden mit einer Repetitionsrate von 20 kHz aufgenommen.

In der Abbildung 3.1 ist ein typisches Massenspektrum dargestellt, in dem die Zählrate der Moleküle ihrer jeweiligen Masse zugeordnet sind. Die Umrechnung der Flugzeit in Masse wird mit folgender Formel durchgeführt:

$$m = a t^2 + b t + c \quad (3.1)$$

Zur Bestimmung der Koeffizienten  $a$ ,  $b$  und  $c$  in der Gleichung (3.1) müssen drei verschiedene Flugzeitsignale einer bekannten Masse zugeordnet werden. Um eine genaue Anpassung zu erhalten, sollten die Massen-Flugzeitpaare über das gesamte Spektrum verteilt sein. Im nächsten Abschnitt wird die Vorgehensweise zur Umrechnung der Signale aus Abbildung 3.1 in Mol% näher erläutert.

### 3.1.1 Kalibrationsmessungen

Für die Umrechnung der gemessenen Signale in relative Konzentrationen wie Mol% sind Kalibrationsmessungen notwendig. Die Massensignale aus Abbildung 3.1 sind durch die Gleichung (3.2) direkt mit dem Molanteil der Spezies  $i$  verknüpft [121,122].

$$S_i = x_i A SW \phi MD_i \int x s_i(E) f(E) dE \quad (3.2)$$

Hierin sind  $S_i$  die Signalintensität einer Spezies  $i$ ,  $x_i$  der Molanteil,  $A$  ein Gerätefaktor,  $SW$  die Anzahl der Einzelmessungen (sweeps),  $\phi$  die Anzahl der Elektronen, die in den Ionisationsprozess involviert sind,  $MD_i$  der Massendiskriminierungsfaktor der Masse  $i$ ,  $x s_i(E)$  der Ionisationsquerschnitt der Spezies  $i$  in Abhängigkeit von der Energie  $E$  und  $f(E)$  die Verteilungsfunktion der Ionisationsenergien, die einer Gaußverteilung entspricht.

Manche Faktoren in der Gleichung (3.2) sind einfach zugänglich (wie z. B. Einzelmessungen), wohingegen andere, vorausgesetzt die Signale werden auf eine Referenz-Spezies bezogen, sogar entfallen (wie z. B. Anzahl der Elektronen). In der vorliegenden Arbeit wird bei allen Experimenten Argon (Ar) als Referenz-Spezies bzw. als Trägergas verwendet. Argon ist inert und geht keine Reaktion ein. Aufgrund der hohen Verdünnung des Reaktionsgemisches fällt die Änderung des Molanteils von Ar ( $x_{\text{Ar}}$ ) zudem nicht ins Gewicht.

$$\frac{S_i}{S_{\text{Ar}}} = \frac{x_i}{x_{\text{Ar}}} \frac{MD_i}{MD_{\text{Ar}}} \frac{\int x s_i(E) f(E) dE}{\int x s_{\text{Ar}}(E) f(E) dE} \quad (3.3)$$

Mit Hilfe der Kalibrationsmessungen sollen die Faktoren bestimmt werden, die das Verhältnis zwischen den Signalintensitäten und den Molenbrüchen in der Gleichung (3.3) beeinflussen.

#### 3.1.1.1 Direkte Kalibration

Bei der direkten Kalibration werden die Signalintensitäten  $S$  und die Molenbrüche  $x$  verschiedener Spezies direkt verglichen. Durch die Kalibrationsmessungen mit Kaltgasgemischen wird der Kalibrationsfaktor  $k_i$  für die Spezies  $i$  direkt bestimmt. Mit dem Kalibrationsfaktor  $k_i$  werden die Parameter, die das Verhältnis der Signalintensitäten und den Molenbrüchen beeinflussen, in einem Faktor zusammengefasst. Dadurch vereinfacht sich Gleichung (3.3) zu:

$$\frac{S_i}{S_{\text{Ar}}} = \frac{x_i}{x_{\text{Ar}}} k_i \quad (3.4)$$

Die Bestimmung von  $k_i$  erfolgt durch Messungen mit binären Kaltgasgemischen der Spezies  $i$  und Ar bei bekannter Gaszusammensetzung [123]. In der Abbildung 3.2 sind die Kalibrationsmessungen zur Bestimmung des Kalibrationsfaktors  $k$  für die Spezies  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  dargestellt. Die Signalintensität  $S_i$  ist proportional zum Molanteil  $x_i$  mit dem Kalibrationsfaktor  $k_i$  als Proportionalitätsfaktor. Jeder Punkt in der Abbildung 3.2 stellt ein bekanntes Gaszusammensetzungsverhältnis ( $x_i/x_{\text{Ar}}$ ) mit dem dazugehörigen Signalintensitätsverhältnis ( $S_i/S_{\text{Ar}}$ ) dar. Mit Hilfe einer Regressionsgeraden wird aus der Steigung der Kalibrationsfaktor  $k_i$  bestimmt. Jedoch können Kalibrationsfaktoren nur für stabile Spezies bestimmt werden, da eine genau definierte Gaszusammensetzung für reaktive Spezies wie z. B. Radikale nicht

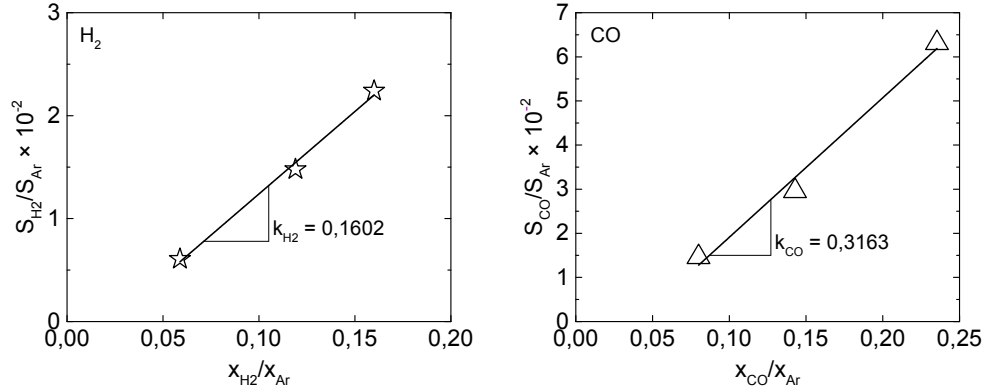


Abb. 3.2: Direkte Bestimmung der Kalibrationsfaktoren  $k$  für die Spezies H<sub>2</sub> (links) und CO (rechts) mit Kaltgasgemischen bekannter Gaszusammensetzung.

möglich ist. Mit diesem Verfahren wurden Kalibrationsfaktoren für Methan, Sauerstoff, Ethan, Propen, Dimethylether, Wasserstoff, Ethen, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid bestimmt. Bei den Experimenten zur Bestimmung der Kalibrationsfaktoren mit binären Kaltgasgemischen sollten innerhalb einer Messreihe immer die gleichen Massenflussregler-Paare verwendet werden, damit der Einfluss durch diese gering gehalten wird. Außerdem werden die gleichen Instrumenteinstellungen wie bei den Polywandlungs-Experimenten verwendet.

### 3.1.1.2 Indirekte Kalibration

Es gibt eine Reihe von Spezies, für die eine direkte Bestimmung des Kalibrationsfaktors  $k_i$  (s. Kapitel 3.1.1.1) nicht ohne Weiteres möglich ist. Diese können stark toxische oder leicht kondensierbare Spezies sein (wie z. B. Wasser) [124]. Kalibrationsfaktoren für solche Spezies können indirekt über die „Relative Ionization Cross Section“ (RICS)-Methode, die von Biordi [123] entwickelt wurde, bestimmt werden. Hierbei wird angenommen, dass die Ionisierungsquerschnitte einer stabilen Spezies und eines strukturell und chemisch ähnlichen Radikals eine vergleichbare Abhängigkeit von der Ionisierungsenergie aufweisen. Das Verhältnis zwischen den Ionisierungsquerschnitten der stabilen und der zu bestimmenden Spezies bei 70 eV entspricht dem Verhältnis der Ionisierungsquerschnitte dieser Spezies bei gleicher Differenz  $r$  zu ihrem Ionisierungspotential [121, 124]. Mathematisch bedeutet dies:

$$\frac{Q_S(IP_S + r)}{Q_R(IP_R + r)} = \frac{Q_S(70 \text{ eV})}{Q_R(70 \text{ eV})} \quad (3.5)$$

Hierin sind  $Q_S$  der Ionisierungsquerschnitt der stabilen Spezies,  $Q_R$  der Ionisierungsquerschnitt der reaktiven Spezies und  $IP$  das Ionisationspotential. Für viele Spezies können die Ionisierungsquerschnitte bei 70 eV der Literatur [125] entnommen werden. Eine empirisch ermittelte Beziehung zur Berechnung der Ionisierungsquerschnitte von Molekülen findet sich in der Arbeit von Sauter und Fitch [126]. Dabei wird der Ionisierungsquerschnitt bei 70 eV aus einer Summe von Atombeiträgen berechnet.

$$xs(70 \text{ eV}) = 0,082 + \sum_{i=1}^8 a_i n_i \quad (3.6)$$

Hierbei sind  $n_i$  die Anzahl von Atomen einer Sorte  $i$  und  $a_i$  der zugehörige Regressionsfaktor, der auf Basis einer mehrdimensionalen linearen Regression ermittelt wurde. Bei der RICS-Methode werden für stabile Spezies und für die reaktiven Spezies die totalen Querschnitte verwendet. Der totale Querschnitt ist die Summe aller partiellen Querschnitte bzw. die Summe der Querschnitte aller Ionen. Bei der Ionisation kann das Molekül, wenn zu viel Energie eingetragen wird, zerfallen. Dadurch wird das Signal des Muttermoleküls kleiner und es treten Fragmentensignale auf. Bei einer Effizienzbestimmung des Ionisationsprozesses gibt ein partieller Querschnitt das Auftreten einer bestimmten Spezies an. Deshalb muss bei der Berechnung die Summe aus dem Mutterion und den Fragmentionen gebildet werden. Da jedoch der Kalibrationsfaktor der stabilen Spezies nur für das Mutterion bestimmt wird, müssen bei den reaktiven Spezies auch die Mutterionen verwendet werden. Folglich wird die Fragmentierung der reaktiven Spezies bzw. der zu bestimmenden Spezies  $i$  vernachlässigt. Um diesen Fehler zu kompensieren, müssten die Fragmentierungsmuster dieser Spezies bei der jeweiligen Ionisierungsenergie  $E$  bekannt sein, was in der Praxis jedoch oft nicht der Fall ist. Für stabile Spezies können durch sogenannte Energiescan-Messungen, bei denen die Ionisierungsenergie  $E$  in kleinen Schritten erhöht wird, die Fragmentierungsmuster bestimmt werden.

In der Abbildung 3.3 ist eine Energiescan-Messung zur Bestimmung des Fragmentierungsmusters von  $\text{CH}_4$  anhand einer Methan-Argon-Kaltgasmischung dargestellt. Hierbei wird die nominelle Ionisierungsenergie in kleinen Schritten von 10 eV auf 30 eV erhöht. Die Abhängigkeit der Signalintensität von der nominellen Ionisierungsenergie gibt die Ionisationseffizienz wieder [124]. Mit steigender Ionisierungsenergie fragmentiert das  $\text{CH}_4$ -Molekül zu  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}$ . Mit Hilfe der Energiescan-

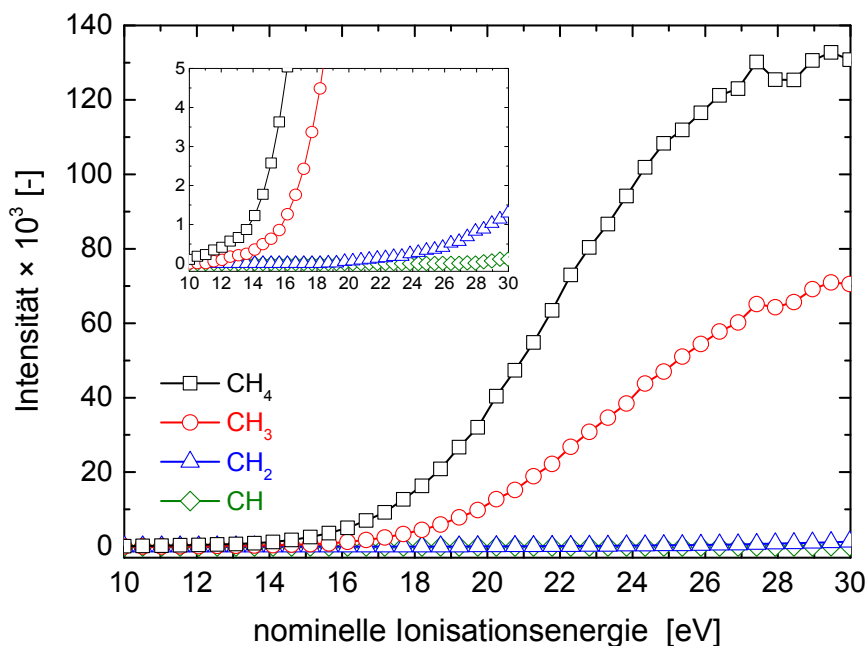


Abb. 3.3: Energiescan-Messung anhand eines Methan-Argon-Kaltgasgemisches zur Bestimmung des Fragmentierungsmusters von  $\text{CH}_4$ . Mit steigender Ionisierungsenergie fragmentiert  $\text{CH}_4$  zu  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}$ . Die kleine Abbildung oben links stellt eine Vergrößerung der großen Abbildung im unteren Bereich dar.

Messungen können die Signale der Fragmentionen durch das Signal des Mutterions dividiert werden, um so die Faktoren für die Fragmentierungskorrektur zu bestimmen [124].

Mit der RICS-Methode sind die Kalibrationsfaktoren für die Spezies Methanol und Formaldehyd bestimmt worden. Als stabile Spezies bzw. Referenz-Spezies wurde Methan verwendet, da es mit einem C-Atom strukturell am nächsten liegt.

### 3.1.2 Datenauswertung und Fehlerabschätzung

Die Auswertung der Rohdaten erfolgt mit den Programmen TOF5.0 und Flammen-Fit4.4. Das Programm TOF5.0 von der Firma Kaesdorf ist in die Bedienungssoftware des Massenspektrometers integriert. Das Programm Flammen-Fit4.4 wurde im Rahmen einer Diplomarbeit [127] an der Universität Bielefeld in der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie I entwickelt und eignet sich insbesondere für die Auswertung von Doppelsignalen, bei dem sich zwei benachbarte Signale überlagern.

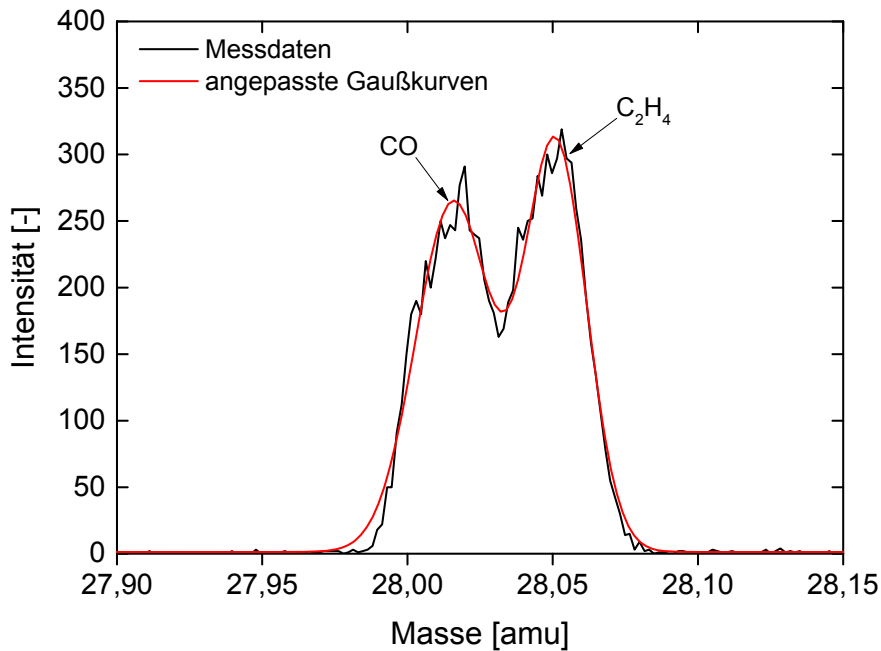


Abb. 3.4: Auswertung von CO ( $M_{\text{CO}} = 28,0104 \text{ g/mol}$ ) und  $\text{C}_2\text{H}_4$  ( $M_{\text{C}_2\text{H}_4} = 28,0538 \text{ g/mol}$ ) aus einem Doppelsignal mit dem Programm *Flammen-Fit4.4*. Experiment:  $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{O}_2 = 60,71/35,71/3,57$  (in Mol%),  $\phi = 20$  und  $T = 974 \text{ K}$ . Schwarze Kurve: Messdaten, rote Linie: angepasste Gaußkurven.

Mit TOF5.0 werden die einzelnen Signalintensitäten aufsummiert. Hierbei erkennt das Programm selbstständig die Signale und weist diesen die dazugehörige Masse zu. Mit der Einstellung eines Schwellenwertes für die Signal-Erkennung und der Schrittweite zur Signal-Suche wird die Berechnung optimiert. Zur Erkennung eines Signals wird ein Schwellenwert vorgegeben, sodass alles unterhalb des Wertes von dem Programm als Grundrauschen interpretiert wird. Mit der Schrittweite kann die Massenunterteilung verfeinert werden, dadurch können mehrere Signale einer Masse erkannt und ausgewertet werden. Der Nachteil des TOF5.0 Programms ist, dass es keine Doppelsignale als solche erkennen kann. Folglich ist eine Auswertung von CO ( $M_{\text{CO}} = 28,0104 \text{ g/mol}$ ) und  $\text{C}_2\text{H}_4$  ( $M_{\text{C}_2\text{H}_4} = 28,0538 \text{ g/mol}$ ) nicht möglich (s. Abbildung 3.4).

Mit dem Programm *Flammen-Fit4.4* können jedoch die Doppelsignale erkannt und ausgewertet werden. Hierzu müssen die Rohdaten in einem ASCII-Format vorliegen. In der Abbildung 3.4 ist ein Doppelsignal aus dem Experiment  $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{O}_2$  dargestellt. Beim ersten Signal handelt es sich um CO und beim zweiten um  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Mit einer idealen Gaußkurve wird die Signalhöhe und Signaltbreite bestmöglich angepasst. Der Nachteil von Flammen-Fit4.4 ist, dass aufgrund der Verteilung des Messwerte über einen gewissen Massenbereich bei kleinen Signalen keine optimale Gaußkurve ermittelt werden kann, was zu Ungenauigkeiten führt. Da sich beide Programme hinsichtlich Effizienz und Genauigkeit gegenseitig ergänzen, werden beide verwendet.

Der Molanteil  $x_i$  der Spezies  $i$  kann aus der berechneten Signalintensität  $S_i$  mit dem dazugehörigen Kalibrationsfaktor  $k_i$  über die Gleichung (3.4) bestimmt werden. Jedoch muss hierbei beachtet werden, dass die experimentellen Unsicherheiten der ermittelten Molanteile von der Art der Kalibrierung abhängen. Die größten Fehler entstehen durch die Massenflussregler und durch das Signalrauschen des Massenspektrometers. Allerdings haben die Massenflussregler einen größeren Einfluss auf die Messunsicherheit. Der Gesamtfehler lässt sich nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung aus den einzelnen Fehlern berechnen. Hierbei wird die absolute maximale Messunsicherheit nach Gleichung (3.7) und die relative Messunsicherheit nach Gleichung (3.8) berechnet:

$$\Delta\sigma_{abs} = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right| \quad (3.7)$$

$$\Delta\sigma_{rel} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2} \quad (3.8)$$

Im Hinblick auf die Kalibrationsmessungen sind insbesondere die von den Massenflussreglern geförderten Volumenströme sowie die Integration der Signalverläufe mit Hilfe von Gaußkurven fehlerbehaftet. Bei den Experimenten muss daher neben den bereits genannten Fehlerquellen auch der fehlerbehaftete Kalibrationsfaktor berücksichtigt werden. Für die Massenflussregler und für die Anpassung der Signalintensitäten werden jeweils Fehler in einer Höhe von 5 % angenommen.

Für die Eduktgase Ar, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und DME können die dazugehörigen Kalibrationsfaktoren überprüft werden. Hierzu werden die Signalintensitäten der Eduktgase bei niedrigeren Temperaturen, noch bevor die Reaktion startet, aufgenommen und anschließend mit Hilfe der Kalibrationsfaktoren die Molanteile berechnet. Da die Ausgangszusammensetzung bekannt ist, kann der berechnete Molanteil mit dem aus der Messung direkt verglichen und ein sogenannter angepas-

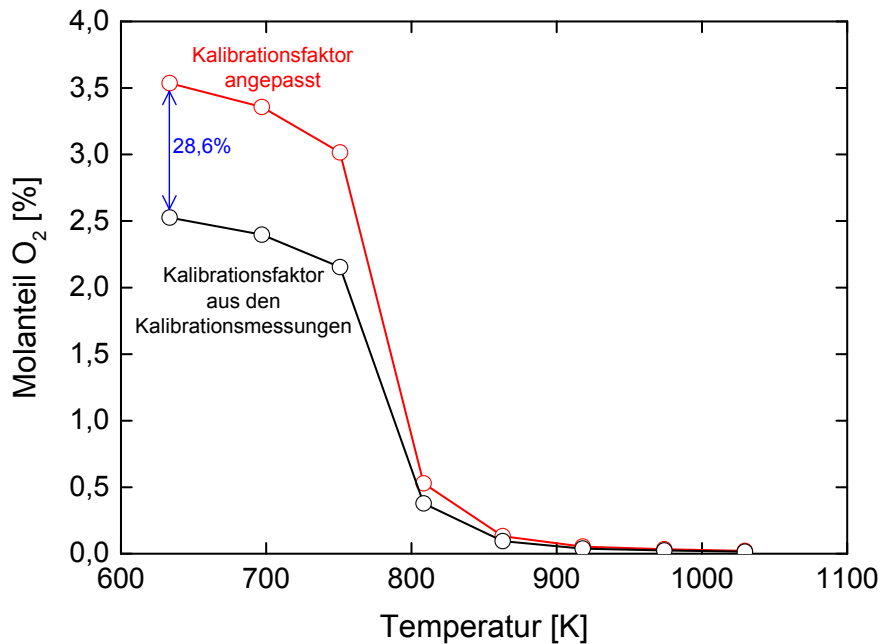


Abb. 3.5: Verlauf der O<sub>2</sub>-Konzentration aus dem Experiment mit der Eduktgaszusammensetzung von Ar/CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 59,64/35,71/3,57/1,07 (in Mol%),  $\phi = 21,35$ . Verlauf der O<sub>2</sub>-Konzentration mit dem Kalibrationsfaktor aus den Kalibrationsmessungen (schwarze Linie), Verlauf der O<sub>2</sub>-Konzentration mit dem angepassten Kalibrationsfaktor über die Eduktgaszusammensetzung (rote Linie).

ter Kalibrationsfaktor berechnet werden. In der Abbildung 3.5 ist der Verlauf der O<sub>2</sub>-Konzentration aus einem Experiment mit C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> als Additiv über die Reaktionstemperatur dargestellt. Die dargestellten Verläufe repräsentieren dabei die berechnete O<sub>2</sub>-Konzentration auf Basis des experimentell ermittelten (schwarze Linie) und angepassten Kalibrationsfaktors (rote Linie). Die in Abbildung 3.5 ersichtliche Diskrepanz zwischen den daraus resultierenden Werten spiegelt zugleich den Messfehler wieder. Sie werden vor allem durch die Massenflussregler hervorgerufen. Diese Messunsicherheit setzt sich aus den Messfehlern der Kalibrationsmessungen und des Experiments selbst zusammen. Weitere Messfehler entstehen durch Spannungsschwankungen am MCP, wodurch unterschiedliche Signalintensitäten innerhalb einer Messreihe hervorgerufen werden und bei der Auswertung der Signale durch Anpassung mit einer idealen Gaußkurve (s. Abbildung 3.4). Die Fehler für die Molanteile der Eduktgase werden mit  $\pm 30\%$  abgeschätzt.



Die Molanteile der Spezies CO, H<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> werden mit den gemessenen Kalibrationsfaktoren bestimmt. Deren Unsicherheit beträgt ungefähr  $\pm 20\%$ . Die Unsicherheiten ergeben sich nach dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung unter Berücksichtigung der Fehler durch die Massenflussregler nach Gleichung (3.8). Da stets relative Signalintensitäten verwendet werden, sind keine Einflüsse durch Temperatur und Druck zu erwarten. Der Molanteil von H<sub>2</sub>O wurde aus der Sauerstoffmengenbilanz bestimmt. Da die Detektionsgrenze des Massenspektrometers bei  $x_i \approx 10^{-6}$  liegt, werden Spezies unterhalb dieses Wertes bei der Stoffmengenbilanz nicht berücksichtigt. Die Unsicherheit beträgt etwa  $\pm 50\%$ , da zusätzlich zu der Unsicherheit aus der Anfangszusammensetzung das Signalrauschen in der Reaktionszone betrachtet werden muss. Die Kalibrationsfaktoren für CH<sub>3</sub>OH und CH<sub>2</sub>O wurden nach der RICS-Methode (s. Kapitel 3.1.1.2) abgeschätzt. Hierbei ist von einer größeren Unsicherheit auszugehen, die im Bereich eines Faktors von 1–2 liegt. Die Genauigkeit der RICS-Methode ist stark von den Ionisationsquerschnitten aus der Literatur abhängig. Hierbei können die Unsicherheiten der Ionisationsquerschnitte aus der Literatur zwischen  $\pm 30\%$  und einem Faktor von 2–3 liegen [121, 122, 128]. Aufgrund der hohen Verdünnung des Reaktionsgemisches mit Ar, bleibt der Molanteil des Argons nahezu konstant.

## 3.2 Strömungsrohrreaktor

Ein zentraler Teil dieser Arbeit ist die Konstruktion eines neuen Strömungsrohrreaktors zur Durchführung der Experimente. Im Laufe dieser Arbeit wurde der Strömungsrohrreaktor kontinuierlich verbessert und optimiert. Aus diesem Grund werden die Experimente mit unterschiedlichen Reaktoren durchgeführt.

In der Abbildung 3.6 ist ein schematischer Aufbau und ein Foto des ersten Reaktors, welcher im weiteren Verlauf als Reaktor\_1 bezeichnet wird, dargestellt. Der Reaktor besteht aus einem Quarzrohr, das in ein Edelstahlrohr ( $12 \times 1$  mm) eingelassen ist. Der Quarzreaktor hat eine Gesamtlänge von 140 cm, einen Innendurchmesser von 6 mm und eine Wandstärke von 1 mm. Während der Weiterentwicklung des Reaktors wurden auch Experimente mit Pyrexrohren durchgeführt. Die Untersuchungen von Burch et al. [29] zeigten, dass Pyrex bei niedrigeren Drücken geringfügig bessere Methanolausbeuten ermöglicht. Jedoch liegt der Erweichungspunkt von Pyrex mit 1098 K sehr nahe an der oberen Temperaturgrenze in den Experi-

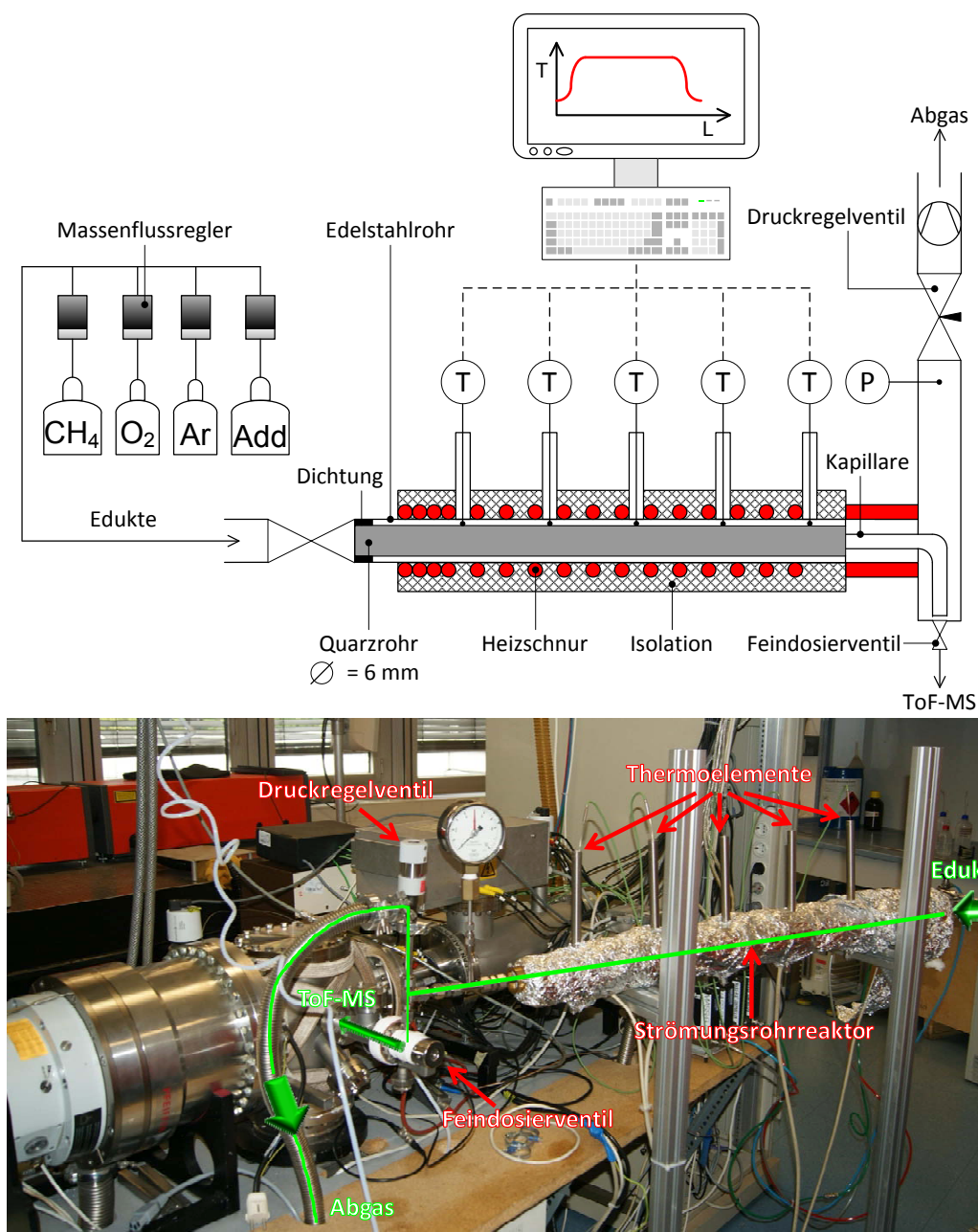


Abb. 3.6: Schematische Darstellung des Strömungsrohrreaktors (oben) und Foto vom experimentellen Aufbau mit dem ToF-Massenspektrometer (unten), Reaktor\_1. Die grünen Linien kennzeichnen den Fluss der Reaktionsmischung.

menten, folglich wurde auf dessen Einsatz verzichtet. Zwischen den beiden Rohren befindet sich ein kleiner Spalt, der am Reaktorende nicht abgedichtet ist. Dadurch herrscht im Quarzrohr und im Spalt derselbe Druck. Ein Edelstahlrohr als äußere Hülle dient der Sicherheit, damit der Druckgradient im Reaktor am Edelstahl- und nicht am Quarzrohr anliegt. Am Reaktoreintritt ist der Spalt zwischen den bei-

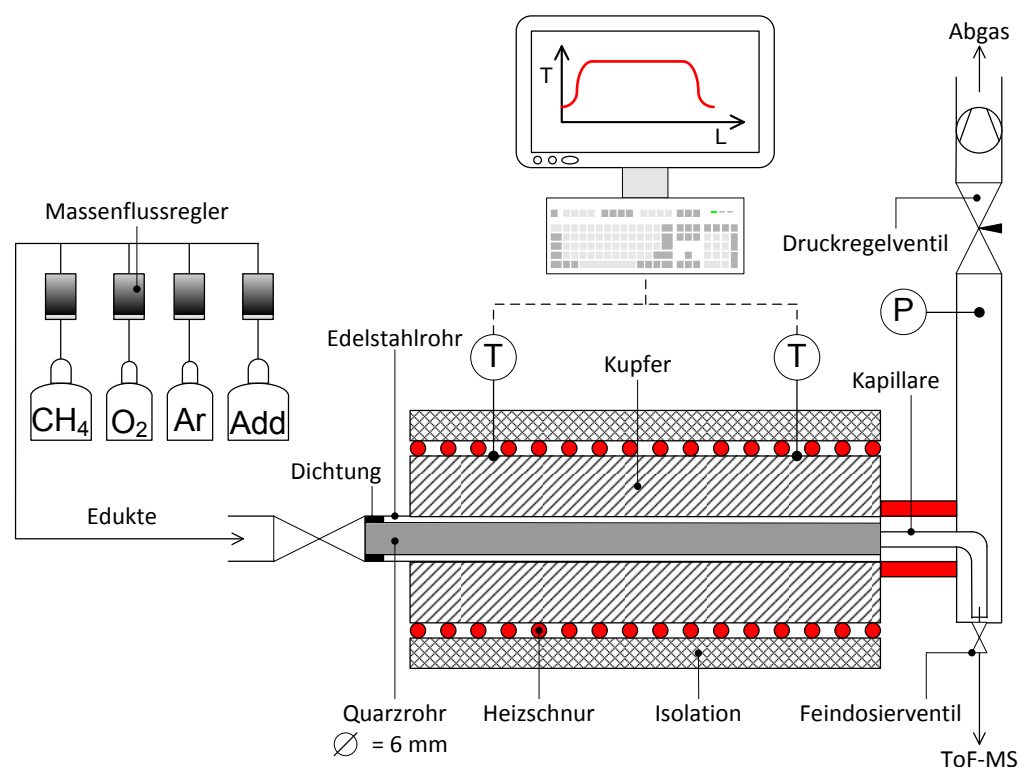


Abb. 3.7: Schematische Darstellung des Strömungsrohrreaktors (oben) und Foto vom Reaktor mit den Kupferhalbschalen (unten), Reaktor\_2.

den Rohren mit Teflonband abgedichtet, sodass die Eduktgase ausschließlich in das Quarzrohr einströmen. Am Ende des Reaktors befindet sich eine 3 mm Kapillare, durch die das gesamte Produktgas zu einem beheizten Feindosierventil der Firma Pfeiffer Vacuum GmbH (Typ UDV 140) geführt wird. Durch das Feindosierventil wird nur eine sehr kleine Menge Produktgas ins ToF-MS geführt. Das überschüssige Restgas wird über eine Drehschieberpumpe (AEG, Typ: AMEB90SY4R3), welche sich direkt hinter dem Druckregelventil befindet, als Abgas abgeführt. Die Dosierung der Gase erfolgt über Massenflussregler der Firma MKS Instruments vom Typ 1179B. Zur Steuerung wird der Multi Gas Controller 647C verwendet. Der gesam-

te Gasstrom beträgt in allen Experimenten 280 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute). Der Druck im Reaktor wird direkt über den Gasdruck in der Gasflasche erzeugt. Folglich wird der Druck über die Druckminderer an den Gasflaschen bis auf den Reaktionsdruck von 6 bar reduziert. Die Massenflussregler dürfen laut Datenblatt keiner Druckdifferenz größer als 2,7 bar ausgesetzt werden. Aus diesem Grund erfolgt die Druckbeaufschlagung und die Entspannung des Reaktors schrittweise, um irreversible Schäden an den Massenflussreglern zu vermeiden. Hierbei wird eine Druckdifferenz von 2 bar nicht überschritten. Der Druck im Reaktor wird mittels eines Regelventils der Firma Pfeiffer Vacuum GmbH (Typ EVN 116) geregelt. Die Beheizung des Reaktors erfolgt durch drei unabhängige, hochtemperaturbeständige, flexible Heizschnüre (HSQ-900 °C) der Firma Horst GmbH. Die Heizschnüre sind spiralförmig um das Edelstahlrohr gewickelt und mit Keramikwolle nach außen thermisch isoliert. Die Temperatur wird mit dem Computer über ein selbstgeschriebenes LabVIEW Programm geregelt und dort registriert. Die Messung erfolgt mit Typ-K Thermoelementen in der Außenwand des Glasrohrs, die über Stutzen am Edelstahlrohr fixiert sind. Um Kondensation des Produktgases und damit eine Verfälschung der Ergebnisse zu vermeiden, wird der Reaktor nach der beheizbaren Länge (Reaktionszone) zusätzlich bis zum Druckregelventil mit einem Ölthermostaten beheizt.

Im weiteren Verlauf des Projekts wurde der Reaktor weiter verbessert. Die wesentlichen Unterschiede zwischen Reaktor\_1 und Reaktor\_2 sind aus der Abbildung 3.7 ersichtlich. Die Simulationsergebnisse zeigten, dass bei hohen Temperaturen die Spezies im vorderen Bereich des Rohres reagieren und dass sich das Reaktionsgleichgewicht sehr früh einstellt. Aus diesem Grund wurde der Reaktor auf eine Gesamtlänge von 70 cm gekürzt. Zudem werden bei Reaktor\_2 nur noch zwei Heizschnüre verwendet, die auch unabhängig voneinander geregelt werden können. Zur Regelung der Reaktionstemperatur wird die Anzahl der Thermoelemente von fünf auf zwei reduziert.

Darüber hinaus zeigen die Temperaturmessungen entlang der Reaktorachse, dass durch die direkte Beheizung des Reaktorrohrs mit den Heizschnüren kein zufriedenstellend homogenes Temperaturprofil erzeugt werden kann. Deshalb ist bei Reaktor\_2 das Rohr in zwei Kupferhalbschalen mit einer Materialstärke von 11,5 mm eingeschlossen. Auf diese Weise ergibt sich eine gleichmäßige Temperaturverteilung über die Länge der Reaktionszone. Alle anderen Spezifikationen entsprechen denen von Reaktor\_1.

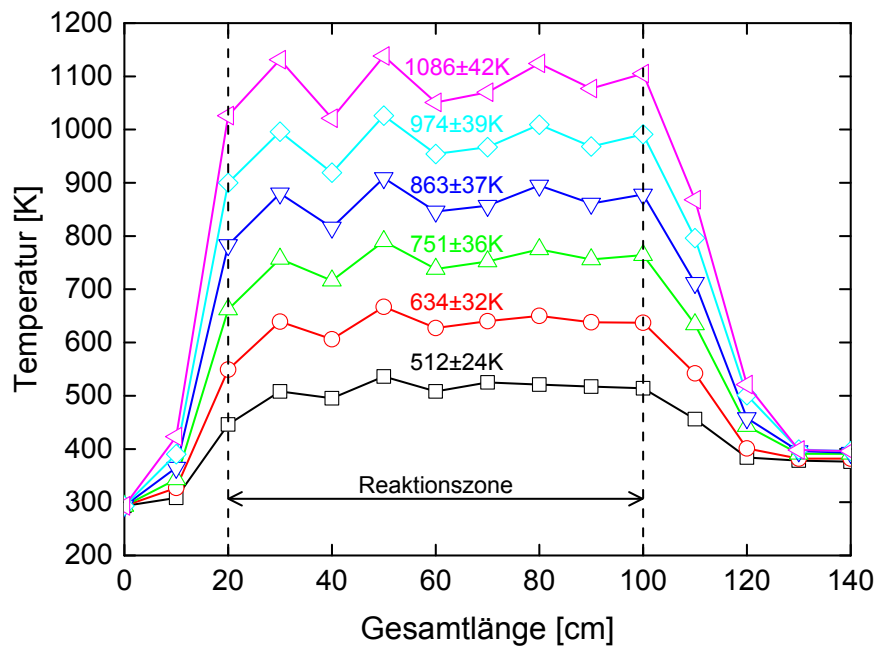


Abb. 3.8: Temperaturprofil Reaktor\_1 entlang des Strömungsrohrreaktors. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Reaktionszone von 80 cm.

### 3.2.1 Temperaturprofil

Zur Charakterisierung des Strömungsrohrreaktors ist es wichtig, dass die Temperatur im Reaktor korrekt wiedergegeben wird. Dadurch sollen die experimentellen Daten eindeutig den jeweiligen Reaktionstemperaturen zugeordnet werden. Da bei der Reaktion von Methan Energie in Form von Reaktionsenthalpie freigesetzt wird, wird in allen Experimenten das Gasgemisch mit Argon verdünnt, um die Isothermie im Reaktor gewährleisten zu können. Das Argon im Reaktionsgemisch dient durch Erhöhung des spezifischen Wärmekapazitäten als Wärmesenke für die Reaktionsenthalpie, sodass das im Reaktor gemessene Temperaturprofil einer nicht-reagierenden Mischung identisch zu dem Temperaturprofil eines reaktiven Reaktionsgemischs ist. Bei einer vollständigen Umsetzung des zugeführten Sauerstoffs mit Methan zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta_R H_{298} = -802,3 \text{ kJ/mol}$ ) wäre die maximal freigesetzte Reaktionsenthalpie 6 W. Die maximale Heizleistung der Schnüre beträgt  $3 \times 370 \text{ W} = 1110 \text{ W}$ . Somit macht die Reaktionsenthalpie weniger als 0,6 % der Heizleistung aus und ist folglich vernachlässigbar gering. In der Abbildung 3.8 ist das Temperaturprofil von Reaktor\_1 über die Gesamtlänge dargestellt. Die Messungen sind mit einem 2 m langen

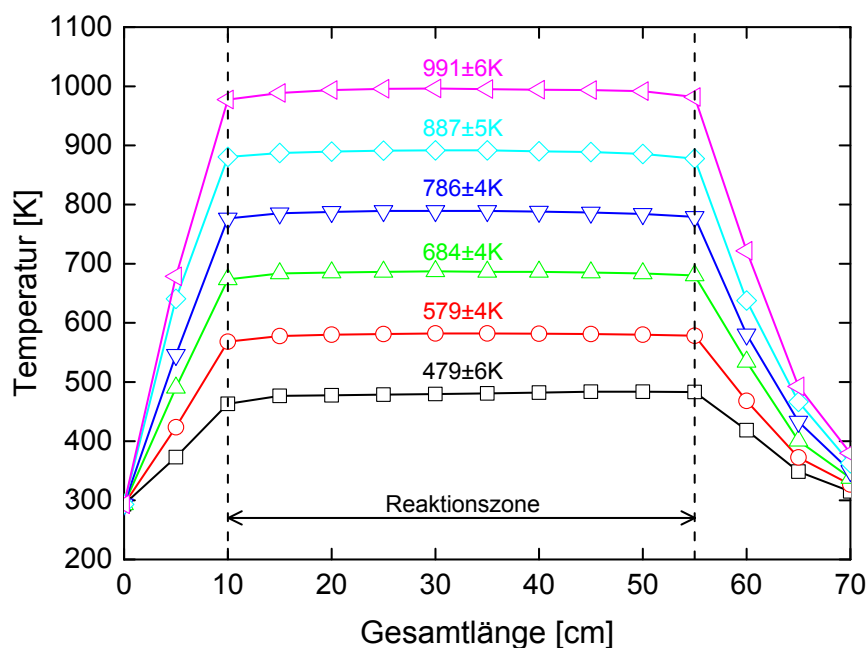


Abb. 3.9: Temperaturprofil Reaktor\_2 entlang des Strömungsrohrreaktors. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Reaktionszone von 45 cm.

Thermoelement im Quarzrohr aufgenommen worden. Hierbei ist der Reaktor zum Durchschieben des Thermoelements auf der Eingangsseite offen zur Atmosphäre. Die Temperaturregelung erfolgt über die Thermoelemente an der Außenwand des Glasrohrs. Nach einer Aufheizstrecke von 20 cm erreicht das Reaktionsgemisch die Reaktionszone. Nach der Reaktionszone (80 cm) kühlt sich das Reaktionsgemisch ab und gelangt zur Analyse in das ToF-MS bzw. als Abgas in die Pumpe.

Die Abbildung 3.9 zeigt das Temperaturprofil von Reaktor\_2 über die Gesamtlänge. Die Reaktionszone beträgt hier 45 cm. Durch die enge Wicklung der Heizschnüre um die Kupferhalbschalen wird die Reaktionszone bereits nach 10 cm erreicht und das Temperaturprofil ist deutlich homogener als im Reaktor\_1.

### 3.2.2 Beschreibung der Strömungsbedingungen

Zur weiteren Charakterisierung des Rohrreaktors ist neben dem Temperaturprofil die Untersuchung der Gasströmung nötig, damit die mathematische Modellierung des Reaktors möglichst korrekt ist. Am einfachsten ist eine Kolben- bzw. Pfropfen-

strömung zu simulieren [65]. Daher sollen die hier gewählten Strömungsbedingungen möglichst diesen Strömungstyp erzeugen. Die Kolbenströmung ist durch die eindimensionale Strömung des Reaktionsgemisches entlang der Reaktorachse gekennzeichnet. In diesem Fall wird die Strömung durch keine Fluktuationen gestört und radiale Geschwindigkeitskomponenten sind ebenso nicht vorhanden. Die Idealvorstellung ist, dass sich das Reaktionsgemisch als eine Art Scheibe in axialer Richtung bewegt. Hierbei sollen keine Konzentrations- und Temperaturgradienten in axialer Richtung auftreten. Im Gegensatz dazu findet in radialer Richtung die Diffusion oder die Wärmeleitung sehr schnell statt, sodass in diesem Fall keine Konzentrations- und Temperaturgradienten berücksichtigt werden müssen [129]. Durch diese idealen Gegebenheiten verweilt jedes Volumenelement in einem stationär betriebenen Strömungsrohrreaktor gleich lang. Mit Hilfe dieser idealisierten Vorstellung kann ein Strömungsrohrreaktor (Plug Flow Tubular Reactor, PFTR) mathematisch sehr einfach beschrieben und modelliert werden.

Eine andere Strömungsform ist die laminare Strömung. Hierbei haftet das Fluid an der Rohrwand und bewegt sich in der Mitte am schnellsten. Dabei setzt sich die Strömung aus Zylindern zusammen, die reibungsbehaftet aneinander vorbeigleiten. Das Strömungsprofil entspricht nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz einer Parabel. Da in diesem Fall keine Vermischung der einzelnen Zylinder zustande kommt, erfolgt die Stoffübertragung nur durch die molekulare Diffusion. Die Einordnung der Strömung erfolgt durch die Reynolds-Zahl  $Re$ :

$$Re = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Reibungskraft}} = \frac{\rho u d_R}{\eta} = \frac{u d_R}{\nu} \quad (3.9)$$

Die Reynolds-Zahl gibt das Verhältnis zwischen der Trägheits- und der Reibungskraft wieder. In der Gleichung (3.9) sind  $\rho$  die Dichte des Fluids,  $u$  die Strömungsgeschwindigkeit,  $d_R$  der Rohrdurchmesser,  $\eta$  die dynamische Viskosität und  $\nu$  die kinematische Viskosität. Bei Reynolds-Zahlen  $Re < 2300$  ist die Strömung in einem Rohr laminar und oberhalb dieses Wertes turbulent [130].

Die Reduzierung des mathematischen Problems von einem 2D- (laminare Strömung) zu einem 1D-Problem (Kolbenströmung) vereinfacht die Modellierung des Reaktors erheblich. Die folgenden Abschnitte sind an [130] angelehnt und untersuchen, ob die vereinfachte Beschreibung als Kolbenströmung hier zulässig ist.

### 3.2.2.1 Bestimmung der Transportdaten

Die wichtigsten Stoffdaten zur Beurteilung der Strömung im Rohrreaktor sind die kinematische Viskosität  $\nu$  zur Berechnung der Reynolds-Zahl und der binäre Diffusionskoeffizient  $\mathcal{D}_{AB}$  in verdünnten Mischungen zur Bestätigung der Annahme einer Kolbenströmung. Diese Transportdaten werden insbesondere durch die intermolekularen Wechselwirkungskräfte  $F = \frac{d\varphi}{dr}$  beeinflusst. Die Transporteigenschaften werden mit der intermolekularen potentiellen Energie  $\varphi(r)$  zwischen zwei kollidierenden Molekülen ausgedrückt, wobei  $r$  der Abstand zwischen den Molekülen ist. Theoretisch lassen sich die Transportdaten nach der kinetischen Gastheorie am besten mit dem Modell der Chapman-Enskog-Theorie bestimmen. Die Modellvorstellung für die Beschreibung des Gases basiert auf der Annahme von unpolaren Gasen und harten Kugeln [131]. Zur Beschreibung der intermolekularen potentiellen Energie bei unpolaren Gasen hat sich eine empirische Potentialfunktion, das Lennard-Jones (6-12) Potential, bewährt [132, 133]. Sie wird in [130] referiert.

$$\varphi(r) = 4 \epsilon_{AB} \left[ \left( \frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^6 \right] \quad (3.10)$$

Hierin sind die Kraftkonstanten  $\epsilon_{AB}$  [J] die maximale Energie der Anziehungskraft zwischen den Molekülen  $A$  und  $B$  und  $\sigma_{AB}$  [Å], ( $\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ) der Stoßquerschnitt, der sich aus dem Mittelwert der Stoßquerschnitte von  $A$  und  $B$  ergibt. Die Kraftkonstanten sind nur für wenige Gaspaare in der Literatur vorhanden. Falls keine Daten vorhanden sind, können die Kraftkonstanten mittels der empirischen Formeln in (3.11) und (3.12) berechnet werden [130].

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \quad (3.11)$$

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B) \quad (3.12)$$

Für häufig vorkommende Spezies sind die Kraftkonstanten  $\epsilon$  und der Querschnitt  $\sigma$  in [130] tabelliert. Die Kraftkonstante  $\epsilon$  wird in der Regel als  $\epsilon/\kappa$  [K] angegeben, wobei  $\kappa = 1,380\,62 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  die Boltzmann-Konstante ist.

Nach [130] wird die Viskosität  $\eta_i$  eines einatomigen Gases  $i$  mit dem Molekulargewicht  $M_i$  anhand der Lennard-Jones (6-12) Parameter mit der Gleichung 3.13 berechnet. Hierin sind  $\eta_i$  in  $[\text{g}/(\text{cm s})]$ ,  $M_i$  in  $[\text{g}/\text{mol}]$ ,  $T$  in [K] und  $\sigma_i$  in [Å] einzusetzen.  $\Omega_\eta$  (Kollisionsintegral der Viskosität) ist eine Funktion der dimensionslosen



Temperatur  $\left(\frac{\kappa T}{\epsilon}\right)$  und berücksichtigt den Realgas-Effekt, womit die Abweichung von harten Kugeln beschrieben wird.

$$\eta_i = 2,6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_\eta} \quad (3.13)$$

Mit der Gleichung (3.13) lässt sich die Viskosität von Gemischen in guter Näherung berechnen. Jedoch reproduziert die Gleichung (3.14) von Wilke [134] die experimentell gemessenen Viskositäten mit einem Fehler von 2 % viel genauer.

$$\eta_{mix} = \sum_{i=1}^N \frac{y_i \eta_i}{\sum_{j=1}^N y_j \Phi_{ij}} \quad (3.14)$$

$$\text{mit } \Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_i}{M_j}\right)^{\frac{1}{4}}\right]^2 \quad (3.15)$$

Hierin sind  $N$  die Anzahl der Spezies in der Mischung und  $y_i$  bzw.  $y_j$  die Molanteile der Spezies  $i$  bzw.  $j$ . Die Berechnung der Viskositäten der einzelnen Spezies  $\eta_i$  und  $\eta_j$  erfolgt über Gleichung (3.13).  $\Phi_{ij}$  in der Gleichung (3.15) ist ein dimensionsloser Korrekturfaktor.

Unter Berücksichtigung des Realgas-Effekts durch das Lennard-Jones (6-12) Potential für die intermolekularen Wechselwirkungskräfte lässt sich der binäre Diffusionskoeffizient  $\mathcal{D}_{AB}$  nach Hirschfelder et al. [135] wie folgt berechnen:

$$\mathcal{D}_{AB} = 0,0018583 \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} \frac{1}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_{\mathcal{D}_{AB}}} \quad (3.16)$$

In der Gleichung (3.16) sind  $\mathcal{D}_{AB}$  in  $[\text{cm}^2/\text{s}]$  und  $p$  in  $[\text{atm}]$  einzusetzen.  $\Omega_{\mathcal{D}_{AB}}$  ist das Kollisionsintegral der Diffusion und analog zu  $\Omega_\eta$  eine Funktion der dimensionslosen Temperatur  $\left(\frac{\kappa T}{\epsilon}\right)$ . Hirschfelder et al. [135] geben an, dass der Diffusionskoeffizient  $\mathcal{D}_{AB}$  unabhängig von der Gaszusammensetzung ist. Verglichen mit den experimentellen Daten liegt nach Bird et al. [130] die Unsicherheit der Gleichung (3.16) unterhalb von 6 %. Werte für die Kollisionsintegrale  $\Omega_\eta$  und  $\Omega_{\mathcal{D}_{AB}}$  sind in [130] tabelliert, diese wurden aus den Daten von Monchick und Mason [136] interpoliert. Neufeld et al. [137] passten die Werte der Kollisionsintegrale mit Hilfe der Funktionen (3.17)

und (3.18) an.

$$\Omega_{\eta} = \frac{1,16145}{\left(\frac{\kappa T}{\epsilon_{AB}}\right)^{0,14874}} + \frac{0,52487}{\exp\left[0,7732\left(\frac{\kappa T}{\epsilon_{AB}}\right)\right]} + \frac{2,16178}{\exp\left[2,43787\left(\frac{\kappa T}{\epsilon_{AB}}\right)\right]} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \Omega_{\mathcal{Q}_{AB}} &= \frac{1,06036}{\left(\frac{\kappa T}{\epsilon_{AB}}\right)^{0,1561}} + \frac{0,193}{\exp\left[0,47635\left(\frac{\kappa T}{\epsilon_{AB}}\right)\right]} + \frac{1,03587}{\exp\left[1,52996\left(\frac{\kappa T}{\epsilon_{AB}}\right)\right]} \\ &+ \frac{1,76474}{\exp\left[3,89411\left(\frac{\kappa T}{\epsilon_{AB}}\right)\right]} \end{aligned} \quad (3.18)$$

In diesem Abschnitt wurde die Vorgehensweise zur Bestimmung der Transportdaten vorgestellt. Mit Hilfe der Transportdaten werden im nächsten Abschnitt die strömungsrelevanten Größen berechnet.

#### 3.2.2.2 Strömungsform im Rohrreaktor

Mit den im Kapitel 3.2.2.1 vorgestellten Gleichungen können die notwendigen Daten zur Beurteilung der Strömungsform im Rohrreaktor berechnet werden. Hierzu wird als erstes mit der Gleichung (3.9) die Reynolds-Zahl bestimmt. Die Berechnung der dynamischen Viskosität  $\eta_{mix}$  durch die Gleichungen (3.13) bis (3.15) erfolgt für das Reaktionsgemisch mit Ar, CH<sub>4</sub> und O<sub>2</sub>. Die Additive werden bei der Berechnung der Viskosität vernachlässigt, da zum einen deren Molanteil im Reaktionsgemisch weniger als 2 % beträgt und zum anderen die Kraftkonstanten in der Literatur nicht zugänglich sind. Die Dichte des Reaktionsgemischs  $\rho_{mix}$  stammt aus den Simulationsergebnissen und die Strömungsgeschwindigkeit  $u_{mix}$  resultiert aus dem eingestellten Volumenstrom, der unter Zuhilfenahme der idealen Gasgleichung in einem Massenstrom überführt wird. Die Reynolds-Zahl wird für die zwei extremen Betriebsbedingungen der beiden Strömungsrohrreaktoren Reaktor\_1 und Reaktor\_2, also bei der niedrigsten Temperatur (293 K) am Rohreintritt und bei der höchsten Temperatur (1050 K) in der Reaktionszone (s. Abbildung 3.8 und 3.9), bestimmt. Sowohl die Experimente bei einem stöchiometrischen Verhältnis von  $\phi = 20$  als auch Experimente bei  $\phi = 2$  (höherer Anteil an Ar, nur für Reaktor\_2) werden berücksichtigt. In der Tabelle 3.1 sind die Reynolds-Zahlen für beide Reaktoren tabellarisch dargestellt. Alle Reynolds-Zahlen in der Tabelle 3.1 liegen deutlich unterhalb des kritischen Wertes von 2300 und sind somit eindeutig dem laminaren Bereich zuzuschreiben. Wenn sich im interessanten Bereich (Reaktionszone in Abbildung 3.8 und 3.9) des Rohr-

Tab. 3.1: Reynolds-Zahlen bei den Experimenten im Reaktor\_1 und Reaktor\_2.

$T$ [K]	$\phi$ [-]	Re-Zahl	
		Reaktor_1	Reaktor_2
293	2	—	208,7
1050	2	—	49,9
293	20	399,6	172,4
1050	20	90,2	41,5

reaktors die Kolbenströmung voll ausgebildet hat, kann der Rechenaufwand bei der Modellierung erheblich reduziert werden. Eine voll ausgebildete Strömung liegt nach der sogenannten Einlaufstrecke vor und ist nach [130] bei einer laminaren Strömung wie folgt definiert:

$$L_E = 0,035 d_R \text{ Re} \quad (3.19)$$

Die berechnete Einlaufstrecke für Reaktor\_1 liegt im Bereich zwischen  $1,9 \text{ cm} < L_E < 8,4 \text{ cm}$  und die für Reaktor\_2 zwischen  $0,9 \text{ cm} < L_E < 4,4 \text{ cm}$ . Die Aufheizlänge für Reaktor\_1 beträgt  $20 \text{ cm}$  und für Reaktor\_2  $10 \text{ cm}$ . Damit sind die Einlaufstrecken bei beiden Reaktoren deutlich kürzer als die jeweilige Aufheizlänge. Folglich ist die Strömung bereits vor der Reaktionszone voll ausgebildet und die Einlauffeffekte müssen bei der Modellierung nicht berücksichtigt werden. Aufgrund niedriger Temperaturen am Reaktoreingang reagieren erwartungsgemäß die Gase kaum in der Einlaufstrecke.

### 3.2.2.3 Axiale Dispersion und Kolbenströmung

Das reale Strömungsverhalten in Reaktoren wird mit Hilfe von verschiedenen Modellen beschrieben. Strömungsformen mit relativ geringen Fluktuationen ermöglichen den Einsatz einfacher Modelle. Eines dieser Modelle ist das axiale Dispersionsmodell. Hierbei wird die Rückvermischung längs zur Strömungsrichtung betrachtet. Demnach verbringen alle Fluidelemente, die den Rohrreaktor durchströmen, nicht die gleiche Zeitspanne im Reaktor bzw. in der Reaktionszone. Dadurch kommt es zu einer Verweilzeitverteilung der Fluidelemente. Diese Verteilung bzw. Spreizung wird mit dem Dispersionskoeffizienten  $D \text{ [m}^2/\text{s}]$  beschrieben. Große Werte für  $D$  führen

zu einer großen Spreizung und kleine Werte zu einer geringen Spreizung der Verweilzeitverteilung. Für  $D = 0$  ergibt sich eine ideale Kolbenströmung [138]. Nach Durchführung der Materialbilanz ergibt sich die dimensionslose Beziehung:

$$\frac{D}{u d_R} \quad (3.20)$$

Die Beziehung in der Gleichung (3.20) ist ein charakteristisches Maß für die axiale Rückvermischung. Die experimentelle Bestimmung des Dispersionskoeffizienten erfolgt durch eine dynamische Systembefragung mit einer Markierungssubstanz (Tracer). Am Reaktoraustritt kann durch die Messung der Markierungssubstanz die Verweilzeitverteilung  $E(\theta)$  gemessen werden. Hierbei ist  $\theta$  die dimensionslose mittlere Verweilzeit ( $\theta = \tau/\tau_m$ ). Für ideale Strömungsrührreaktoren mit Kolbenströmung gilt  $\theta = 1$ . Bei Reaktoren, die eine geringe Spreizung aufweisen, kann eine analytische Lösung der Verweilzeitverteilung nach Gleichung (3.21) angegeben werden. Die Gleichung (3.21) gilt für ein offenes System.

$$E(\theta) = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi \theta \left(\frac{D}{u L}\right)}} \exp \left[ -\frac{(1-\theta)^2}{4 \theta \left(\frac{D}{u L}\right)} \right] \quad (3.21)$$

Je kleiner der Wert  $\left(\frac{D}{u d_R}\right)$  ist, desto geringer ist die Abweichung der Verweilzeitverteilung von der eines idealen Strömungsrührreaktors mit Kolbenströmung. In diesem Fall ist die Verweilzeitverteilungs-Kurve symmetrisch und entspricht der Gaußschen Normalverteilung. Nach Levenspiel [138] ergibt sich für Werte  $\frac{D}{u d_R} < 0,01$  die mit einem idealen Strömungsrührreaktor einhergehende Kolbenströmung. Oberhalb dieses Wertes wird die Verweilzeitverteilungs-Kurve immer unsymmetrischer und geht in die Verweilzeitkurve eines idealen Rührkessels über. Falls die experimentelle Bestimmung des Dispersionskoeffizienten über Gleichung (3.21) nicht möglich ist, können die von Taylor [139] und Aris [140] hergeleiteten Korrelationen für die Berechnung des axialen Dispersionskoeffizienten verwendet werden. Für laminare Strömungen in Rohren gilt die folgende Beziehung:

$$D = \mathcal{D}_{AB} + \frac{u^2 d_R^2}{192 \mathcal{D}_{AB}} \quad (3.22)$$

Nach Gleichung (3.22) hängt der axiale Dispersionskoeffizient  $D$  von dem binären Diffusionskoeffizienten  $\mathcal{D}_{AB}$  ab. Bei sehr niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten  $u$

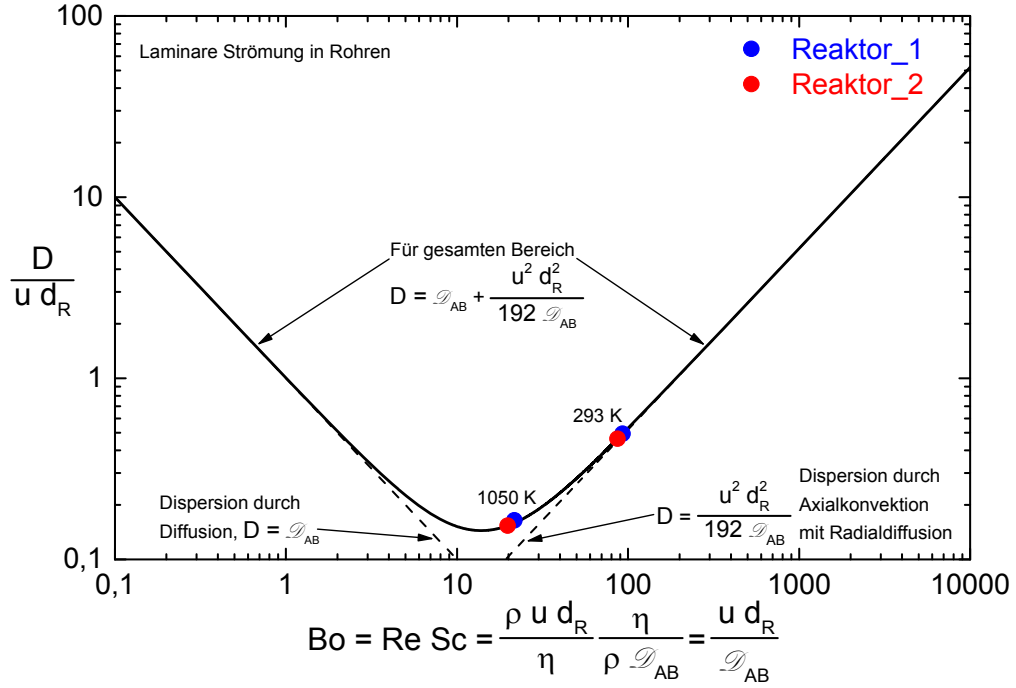


Abb. 3.10: Axiale Dispersion in Abhängigkeit der Bodenstein-Zahl  $Bo$  in laminar durchströmten Rohr nach [138]. Die Punkte kennzeichnen die zwei extremen Betriebsbedingungen bei 293 K und 1050 K für Reaktor\_1 (blau) und Reaktor\_2 (rot). Am linken Ast der Kurve erfolgt die Dispersion durch Diffusion und am rechten Ast durch Axialkonvektion mit Radialdiffusion. Am Minimum der Kurve wird die Annahme der Kolbenströmung am besten erfüllt.

erfolgt die axiale Dispersion nur über die molekulare Diffusion. Bei sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten dominiert der zweite Term in Gleichung (3.22) und die Dispersion erfolgt durch Axialkonvektion mit Radialdiffusion [65, 138]. Demnach existiert für die Gleichung (3.22) ein optimaler Bereich mit kleiner Dispersion bezüglich der Konvektion und der Diffusion. Dieser Zusammenhang wird mit der Bodenstein-Zahl  $Bo$  wiedergegeben. Bei der Bestimmung der Bodenstein-Zahl wird üblicherweise der Einfluss der Dispersionsintensität vom Einfluss der geometrischen Gegebenheiten getrennt und von dem Produktansatz ausgegangen.

$$Bo = \frac{\text{Konvektionsstrom}}{\text{Diffusionsstrom}} = Re Sc = \frac{\rho u d_R}{\eta} \frac{\eta}{\rho \mathcal{D}_{AB}} = \frac{u d_R}{\mathcal{D}_{AB}} \quad (3.23)$$

Die Reynolds-Zahl  $Re$  beschreibt den Strömungszustand und die Schmidt-Zahl  $Sc$  die Fluideigenschaften. Der binäre Diffusionskoeffizient  $\mathcal{D}_{AB}$  wurde für die Spezies-

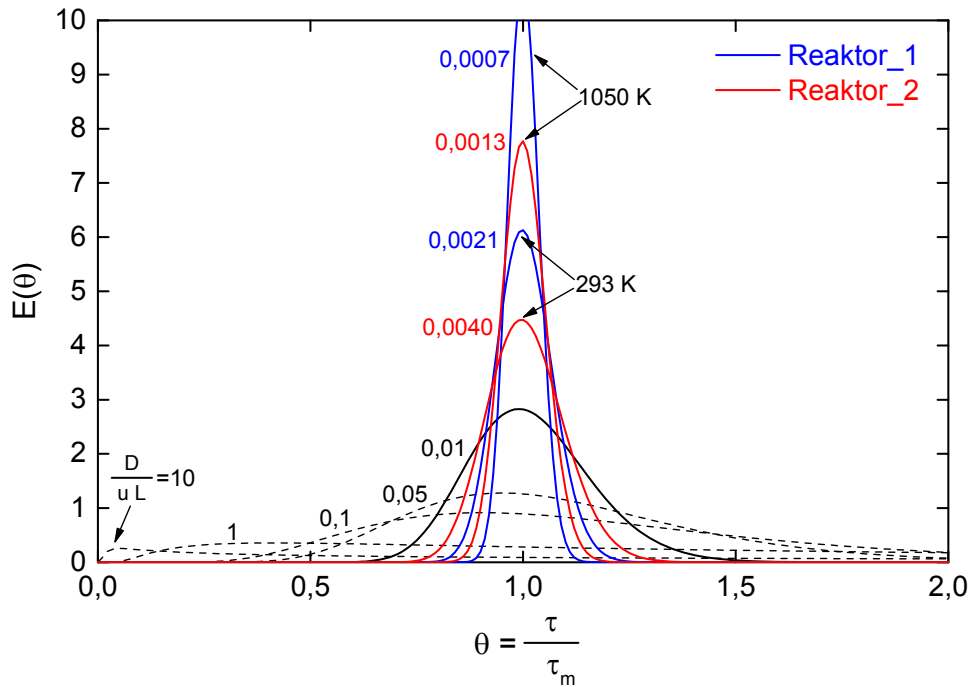


Abb. 3.11: Verweilzeitverteilung nach dem Dispensionsmodell für geringe Abweichung von der „Kolbenströmung“ für Reaktor\_1 (blaue Kurven) und Reaktor\_2 (rote Kurven). Der kritische Wert ist  $\frac{D}{uL} = 0,01$  (durchgezogene schwarze Kurve), unterhalb dieser Wert (gestrichelte Linien) werden die Kurven unsymmetrisch und die Strömung kann nicht als „Kolbenströmung“ angenommen werden.

paare Ar/CH<sub>4</sub>, Ar/O<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> bei 6 bar, 293 K und 1050 K ermittelt. Zur Rechtfertigung der Annahme „Kolbenströmung“ wurden für die Extremfälle aus der Tabelle 3.1 die Bodenstein-Zahlen und die Werte für  $\frac{D}{u d_R}$  berechnet und in das Dispersions-Modell von Levenspiel [138] in der Abbildung 3.10 eingetragen. Die Kurve in Abbildung 3.10 hat bei  $\frac{D}{u d_R} = 0,144$  und  $Bo = 13,8$  ein Minimum. An diesem Punkt wird die Annahme „Kolbenströmung“ am besten erfüllt [65]. Wie in Abbildung 3.10 dargestellt, liegen die berechneten Punkte nah an der Annahme „Kolbenströmung“. Mit steigender Reaktionstemperatur wird diese Annahme immer besser erfüllt.

Zur besseren Einordnung der verwendeten Strömungsrohrreaktoren wurden die Verweilzeitverteilungen berechnet. Die Abbildung 3.11 zeigt die Verweilzeitverteilung nach dem Dispersionsmodell. Die Berechnung der Verweilzeitkurven erfolgt mit Gleichung (3.21) für verschiedene Werte von  $\frac{D}{uL}$  (mit  $L$  = Reaktorlänge) und

für die beiden Strömungsrohrreaktoren. Für den Reaktor\_1 variiert dieser Wert je nach Reaktionstemperatur zwischen  $0,0007 < \frac{D}{uL} < 0,0021$  (blaue Kurven) und für Reaktor\_2 zwischen  $0,0013 < \frac{D}{uL} < 0,0040$  (rote Kurven). Nach Levenspiel [138] weicht die Strömung bei Werten  $\frac{D}{uL} < 0,01$  (durchgezogene schwarze Kurve) geringfügig von der „Kolbenströmung“ im Reaktor ab. Bei Werten  $\frac{D}{uL} > 0,01$  (gestrichelte Kurven) werden die Verweilzeitkurven immer unsymmetrischer und die Abweichung von der Kolbenströmung wird größer. Beide Reaktoren, sowohl bei 293 K als auch bei 1050 K, weisen eine geringe Spreizung und einen symmetrischen Verlauf um  $\theta = 1$  auf. Folglich wird die Annahme eines idealen Strömungsrohrs mit „Kolbenströmung“ in guter Näherung erfüllt.

Daher kann bei den Modellierungen die axiale Rückvermischung vernachlässigt und das mathematische Problem von einem 2D- zu einem 1D-Problem vereinfacht werden. Die Modellierung des Strömungsrohrreaktors wird im Kapitel 4 näher erläutert.





## 4 Modellierung des Strömungsrohrreaktors

Die reagierende Strömung im Strömungsrohrreaktor mit Kolbenströmung wird auch anhand von chemisch-kinetischen Simulationen untersucht. Zur Beschreibung der Reaktionen werden dabei Reaktionsmechanismen aus der Literatur eingesetzt. Für die Simulation wird das Programm Cantera in einer Python-Umgebung genutzt. Cantera ist eine objektorientierte Programmbibliothek [141]. Hier wird die Klasse „Cantera.reactor“ verwendet, die es ermöglicht, Reaktornetzwerke gut gerührter Reaktoren zeitabhängig zu modellieren, indem die zeitabhängigen Erhaltungsgleichungen gelöst werden. Die Software wird bei der Untersuchung der chemischen Kinetik, in der Thermodynamik zur Berechnung des Gleichgewichts und bei Transport- und Verbrennungsprozessen verwendet.

Die Modellierung des Strömungsrohrreaktors und die Durchführung der Simulationen sind ein wichtiges Instrument, um die Reaktionskinetik besser zu verstehen. In diesem Abschnitt wird die Modellierung des Strömungsrohrreaktors näher erläutert und die Vorgehensweise bei der Simulation erklärt. Darüber hinaus werden die Simulationsergebnisse, unter Verwendung der Elementarreaktionsmechanismen aus der Literatur, in Kapitel 5 mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

### 4.1 Berechnung der thermodynamischen Daten

Ein wichtiger Punkt bei der Untersuchung der Reaktionskinetik ist die Berechnung des Gleichgewichts, das Aussagen über den Zustand bei großen Zeiten erlaubt. Das allgemeine Kriterium für ein chemisches Gleichgewicht bei  $p = \text{const.}$  und  $T = \text{const.}$  ist gegeben durch:

$$(\mathrm{d}G)_{p,T} = 0 \quad (4.1)$$

Hierbei ist  $G$  die Freie Enthalpie. Die Ursache für den Ablauf einer chemischen Reaktion ist die Differenz der chemischen Potentiale. Das chemische Potential  $\mu_i$  einer Spezies  $i$  in einem Gemisch ist die partielle Ableitung der Freien Enthalpie  $G$  nach der Stoffmenge  $n_i$ .

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (4.2)$$

Für die chemische Reaktion  $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$  und durch Einführung der Reaktionslaufzahl  $\xi$  mittels der Beziehung ( $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$ ) ergibt sich aus der Fundamentalgleichung ( $dG = V dp - S dT + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$ ) die Gleichgewichtsbedingung:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = 0 \quad (4.3)$$

Anschaulich bedeutet dies, dass die chemischen Potentiale der Produkte und der Edukte im Gleichgewicht identisch sind und die Freie Enthalpie ein Minimum aufweist. Der Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten  $K$  und der Freien Enthalpie  $G$  ist im Kapitel 2.3.1 beschrieben.

Zur Berechnung des chemischen Gleichgewichts einer Reaktionsmischung ist die Kenntnis über das chemische Potential im Gleichgewicht notwendig. Hierzu benötigt Cantera zur Berechnung des chemischen Gleichgewichts bei der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  die thermodynamischen Daten Enthalpie  $h$ , Entropie  $s$  und die spezifische Wärmekapazität  $c_p$ . Hierbei wird das Stoffmodell „Ideale Gase“ zugrunde gelegt. Die Berechnung der Enthalpie  $h$  und der Entropie  $s$  erfolgt über die Gleichungen (4.4) und (4.5).

$$\Delta_r h^\circ(T) = \Delta_r h^\circ(T_r) + \int_{T_r}^T \Delta_r c_p^\circ(T) dT \quad (4.4)$$

$$\Delta_r s^\circ(T, p) = \Delta_r s^\circ(T_r, p_r) + \int_{T_r}^T \frac{\Delta_r c_p^\circ(T)}{T} dT - R \ln \left( \frac{p}{p_r} \right) \quad (4.5)$$

Ist die Reaktionsenthalpie  $\Delta_r h^\circ$  bei der Referenztemperatur  $T_r = 298,15 \text{ K}$  bekannt, so kann die Reaktionsenthalpie über die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  auf die gewünschte Temperatur  $T$  umgerechnet werden. Analog zu Gleichung (4.4) lässt sich die Entropie über die Gleichung (4.5) berechnen. Jedoch muss hierbei gegebenenfalls eine Abweichung des Drucks vom Referenzdruck mitberücksichtigt werden, da die

Entropie temperatur- und druckabhängig ist. Die Daten im Referenzzustand können aus der Literatur, z. B. aus dem NIST Chemistry Webbook [125] oder aus der thermochemischen Datenbank von Burcat und Ruscic [142], bezogen werden. In Cantera werden die thermodynamischen Daten  $c_p$ ,  $h$  und  $s$  mit Hilfe von Polynomansätzen, über die sogenannten „NASA 7-Coefficient Polynomial Parameterization“ (s. Gleichungen (4.6) bis (4.8)), berechnet. Diese gehen auf von Zeleznik und Gordon [143] sowie McBride et al. [144] zurück und dienen der einfachen Berechnung der thermodynamischen Daten in der Reaktionsmodellierung.

$$\frac{c_p^\circ}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (4.6)$$

$$\frac{h_T^\circ}{R T} = a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (4.7)$$

$$\frac{s_T^\circ}{R} = a_1 \ln(T) + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \quad (4.8)$$

Für die Polynome in den Gleichungen (4.6) bis (4.8) sind zwei Sätze an Koeffizienten hinterlegt. Mit dem ersten Satz werden typischerweise Verbrennungsprozesse zwischen 1000 K und 6000 K berechnet und mit dem zweiten Satz Daten für den Niedertemperaturbereich zwischen 300 K und 1000 K. Nach Eingabe von Eduktgaszusammensetzung, Temperatur und Druck in Python kann Cantera, wie oben gezeigt, das chemische Gleichgewicht einer Reaktionsmischung durch Minimierung der Freien Enthalpie  $G$  berechnen.

## 4.2 Berechnung des Strömungsrohrreaktors

Für einen zuverlässigen Vergleich der experimentellen Daten mit den Ergebnissen der Simulation müssen die Strömungsrohrreaktoren `Reaktor_1` und `Reaktor_2` (s. Kapitel 3.2) möglichst exakt beschrieben werden. Hierzu werden sie in kleinere Einheiten aufgeteilt, um eine bessere Handhabung und Konvergenz bei der Simulation zu erreichen. Zudem wird dadurch die ideale Kolbenströmung sichergestellt, sodass eine stromabwärts gebildete Spezies, nicht gegen die Strömungsrichtung zurücktransportiert wird. Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Darstellung des Strömungsrohrreaktors mit einem Volumenelement  $\Delta V$ . Die Bestimmung der stationären Konzentrationsprofile  $c_i(z)$  und des entsprechenden Temperaturverlaufs  $T(z)$ , mit  $z = 0, \dots, L$ , erfolgt im Programm über die stationären Bilanzgleichungen. Als


$$\frac{dn_i}{dz} = A \sum_{j=1}^M \nu_{ij} r_j \quad (4.9)$$
$$\left(\sum_{i=1}^N \dot{n}_i c_{p,i}\right) \frac{dT}{dz} = A \sum_{j=1}^M (-\Delta_r h)_j r_j + \dot{q}_{zu} \quad (4.10)$$

In der Abbildung 4.2 ist der schematische Ablauf der Simulation in der Python-Umgebung dargestellt. Im Programm wird als erstes die Klasse „Cantera.reactor“ aufgerufen und anschließend die Reaktionstemperatur und der Druck vorgegeben. Mit diesen Daten berechnet das Programm mit einem angepassten Polynom die temperaturabhängige Verweilzeit  $\tau(T)$ . Im Anschluss daran wird die Datenbank bzw. der Elementarreaktionsmechanismus aufgerufen und die Anzahl der Teilreaktoren definiert sowie die Eingangsparameter vorgegeben. Im nächsten Schritt erfolgt im Rahmen einer Schleife die Berechnung der Reaktionstemperatur  $T$  an der Stelle  $z$ .

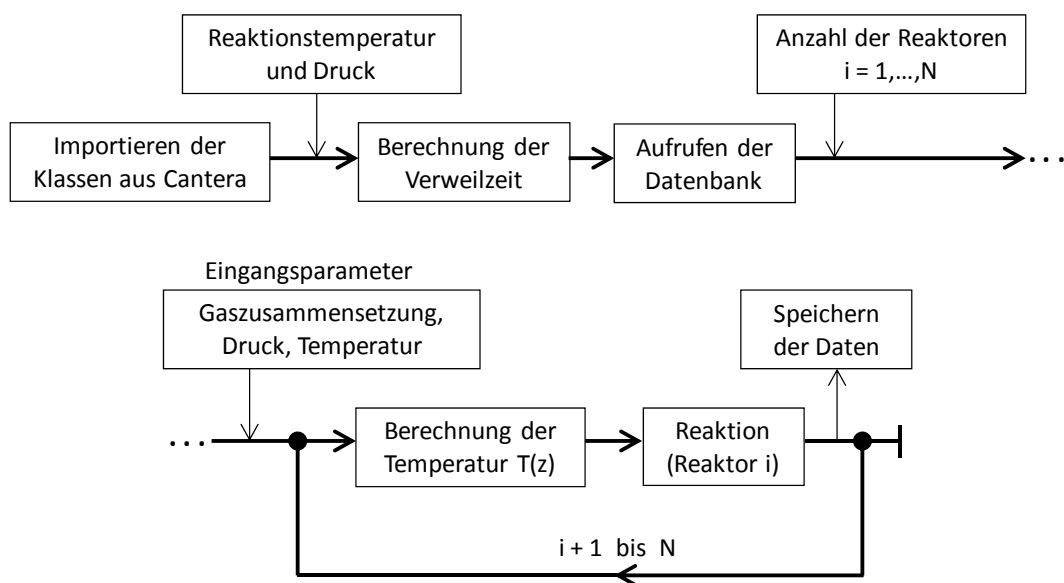


Abb. 4.2: Schematischer Ablauf der Simulation in der Python-Umgebung.

Die Temperatur in der Modellierung entspricht exakt den Profilen in den Abbildungen 3.8 und 3.9. Hierzu werden die gemessenen Temperaturprofile in Form von mehreren zusammengesetzten Geradengleichungen in das Modell eingepflegt. Der erste Reaktor beinhaltet die Reaktionsmischung mit der Anfangszusammensetzung. Die Änderung der Zusammensetzung in den einzelnen Reaktoren wird schließlich bei der dazugehörigen temperaturabhängigen Verweilzeit  $\tau(T)$  berechnet. Der Ausgang des Reaktors  $N$  ist der Eingang des Reaktors  $N + 1$ . Die Zusammensetzung im letzten Reaktor wird schließlich für den Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen herangezogen.

Um eine gute Konvergenz zu gewährleisten, wird die Zahl der Reaktoren für verschiedene Experimente angepasst. Typischerweise werden 1200 Reaktoren verwendet. Die Zeit, die eine Simulation bis zur Konvergenz benötigt, wird von der Größe der Reaktionsmechanismen bestimmt. Hier beträgt sie etwa 10 Sekunden bis 4 Minuten.

## 4.3 Verwendete Reaktionsmechanismen

Reaktionsmechanismen dienen zum besseren Verständnis der Reaktionskinetik und sind ein wichtiges Instrument bei der Analyse von Reaktionsabläufen. Bei der Kohlenwasserstoffoxidation kann ein Reaktionsmechanismus aus mehreren tausend Ele-

mentarreaktionen bestehen [108]. Je nach Reaktionsbedingungen sind jedoch nicht alle Elementarreaktionen wichtig. Daher gibt es Methoden, mit denen die entscheidenden Reaktionsschritte identifiziert werden können. Zwei dieser Methoden sind die Reaktionsfluss- und Sensitivitätsanalysen.

Mit Hilfe von Reaktionsflussanalysen können die charakteristischen Reaktionspfade bestimmt werden. Es wird verfolgt, durch welche Reaktionen bestimmte Spezies gebildet werden, indem z. B. ermittelt wird, welcher Anteil an Kohlenstoff während der Reaktion umgesetzt wird. Die Ergebnisse werden graphisch mit unterschiedlich dicken Pfeilen dargestellt. Mit der Dicke des Pfeils werden die einzelnen Reaktionsschritte gewichtet. Hierbei wird zwischen integralen und lokalen Reaktionsflussanalysen unterschieden. Bei integralen Reaktionsflussanalysen wird die gesamte Bildung oder der gesamte Verbrauch einer Spezies betrachtet. Hierbei werden die Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_i$  über die ganze Reaktionszeit  $t$  integriert (s. Gleichung (4.11)). Reaktionen, die einen vorgegebenen Wert  $\varepsilon$  nicht überschreiten, werden letztendlich als unwichtig deklariert.

$$\frac{|\int r_i dt|}{\max |\int r_i dt|} < \varepsilon \quad (4.11)$$

Bei der lokalen Reaktionsflussanalyse wird die Bildung und der Verbrauch einer Spezies lokal oder zu einem bestimmten Zeitpunkt betrachtet. Hierbei lässt sich die Bedeutung einer Elementarreaktion mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeit zu allen Zeitpunkten beurteilen (s. Gleichung (4.12)).

$$\frac{|r_i|}{\max |r_i|} < \varepsilon \quad (4.12)$$

Die lokale Vorgehensweise ist bedeutend schärfer als die integrale [108]. In der vorliegenden Arbeit werden die Reaktionsflussanalysen mit der lokalen Methode erstellt.

Mit Sensitivitätsanalysen werden geschwindigkeitsbestimmende Reaktionen bestimmt. Hierbei dient der Geschwindigkeitskoeffizient als Systemparameter. Jedoch können auch Anfangsbedingungen, der Druck oder eine Spezies als Parameter gewählt werden. Damit werden z. B. der Konzentrationseinfluss einer Spezies auf die Reaktion und die Antwort des Systems darauf untersucht. Für die Bestimmung der

relativen Sensitivität  $S_{i,r}$  gilt die folgende Beziehung:

$$S_{i,r} = \frac{P_i}{Y_k} \frac{\partial Y_k}{\partial P_i} \quad (4.13)$$

Hierbei wird die Abhängigkeit des Systems  $Y_k$  von dem Parameter  $P_i$  quantifiziert. Die graphische Darstellung von Sensitivitätsanalysen erfolgt in Balkendiagrammen. Die Größe der Balken entspricht der Reaktionsgeschwindigkeit einer Elementarreaktion, wobei die langsamste Reaktion die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges beeinflusst [108].

Der nächste Abschnitt gibt einen Überblick über die Reaktionsmechanismen, die in dieser Arbeit verwendet werden. Mit diesen Reaktionsmechanismen werden die Umsetzung von Methan und die Auswirkungen der eingesetzten Additive näher untersucht. Darüber hinaus werden die Auswahlkriterien für die Wahl der Mechanismen in dieser Arbeit erläutert.

### 4.3.1 Reaktionsmechanismus von Glarborg

Der Elementarreaktionsmechanismus von Glarborg [37] basiert auf den Arbeiten in [61, 65–67, 145] und wurde an der Technischen Universität Dänemark entwickelt. Zur Validierung wurden hauptsächlich Experimente im Strömungsrohrreaktor bei Drücken bis 100 bar durchgeführt. Der untersuchte Temperaturbereich reicht von 600 K bis 1100 K und die stöchiometrischen Verhältnisse variieren von sehr mageren ( $\phi = 0,04$ ) bis zu sehr brennstoffreichen ( $\phi = 114$ ) Bedingungen. Das Modell gibt die grundsätzlichen Merkmale der Vorgängermechanismen in [55, 146, 147] wieder. Die Vorgängermechanismen wurden durch den Vergleich mit neuen, genaueren und mit stärker verdünnten Mischungen durchgeführten Experimenten im Strömungsrohrreaktor verbessert. In den früheren Studien wurden die Experimente unverdünnt durchgeführt, mit der Folge, dass durch die erhebliche Wärmefreisetzung keine genaue Definition der Reaktionsbedingungen, wie z. B. die Temperatur, möglich war [37]. Der Mechanismus enthält 65 Spezies und 416 Elementarreaktionen und umfasst insbesondere die Oxidation von CO/H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>OH und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH [37]. Aufgrund der Reaktionsträgheit von Methan wurde auch die homogen katalytische Wirkung von NO<sub>x</sub> auf den Methanumsatz untersucht.

Mit dem Glarborg-Mechanismus werden insbesondere die Experimente ohne Additiv und die Experimente mit C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> als Additiv simuliert. Ein Vorteil des Glarborg-

Mechanismus ist, dass dieser für die Beschreibung der partiellen Oxidation von Methan, überwiegend unter brennstoffreichen Bedingungen, validiert wurde. Die Experimente wurden ebenfalls in einem Strömungsrohrreaktor durchgeführt und eignen sich daher besonders für den Vergleich mit den oben genannten Experimenten. Der Mechanismus wurde aber auch anhand von Stoßwellenreaktormessungen (Induktionszeiten) und laminaren Flammengeschwindigkeitsmessungen anderer Gruppen validiert. Ein großer Nachteil ist jedoch, dass der Mechanismus nur Kohlenwasserstoffketten bis  $C_2$  enthält und DME ebenfalls nicht beinhaltet. Dadurch ist die Simulation der Experimente mit  $C_3H_6$  und DME nicht möglich.

### 4.3.2 Reaktionsmechanismus USC Mech Version II

Der USC Mech Version II [148] mit 111 Spezies und 784 Elementarreaktionen dient zur Simulation der Experimente ohne Additiv und der Experimente mit  $C_3H_6$  als Additiv. Der Grund für die Wahl des Mechanismus ist in erster Linie, dass das kinetische Modell die Oxidation von Kohlenwasserstoffketten bis  $C_4$  beinhaltet. Zudem enthält das Modell die anhand von experimentellen Untersuchungen in einem Strömungsrohrreaktor validierte Oxidation von  $C_3H_6$ . Auch hier ist der Nachteil, dass der Reaktionsmechanismus DME als Spezies nicht mitberücksichtigt.

Die Grundlage des USC Mech Version II-Mechanismus basiert auf die Studien in [99, 149–152], die unterschiedliche experimentelle Schwerpunkte haben. Die Beschreibung der Hochtemperaturoxidation von  $H_2/CO$  ist an die Arbeit von Davis et al. [149] angelehnt, die mit den experimentellen Daten aus den Stoßwellenrohr- und laminaren Flammgeschwindigkeits-Versuchen validiert wurden, um die Konzentrationsprofile in einem Strömungsrohrreaktor detailliert wiederzugeben. Die Reaktionskinetik von Methan wird mit dem GRI-Mech 3.0-Mechanismus [150] und die Hochtemperaturoxidation von  $C_2H_4$  und  $C_2H_2$  durch [151] beschrieben. Durch Pyrolyse und Oxidation von  $C_3H_6$  in einem Strömungsrohrreaktor wurden bei atmosphärischem Druck und Temperaturen bis 1200 K die Kinetik von Propen, Propin ( $C_3H_4$ ), Allen ( $H_2C=C=CH_2$ ) und Propan ( $C_3H_8$ ) untersucht, wobei die Daten gleichzeitig der Validierung dienten [99]. Ferner wird mit den Oxidations- und Pyrolyse-Experimenten von 1,3-Butadien ( $C_4H_6$ ) in einem Temperaturintervall von  $T = 1035 - 1185$  K und  $p = 1$  bar die  $C_4$ -Kinetik beschrieben [152]. Im Mechanismus ist die Oxidation von Benzol ( $C_6H_6$ ) und Toluol ( $C_7H_8$ ) ebenfalls vorhanden.



### 4.3.3 Reaktionsmechanismus von Burke et al.

Die Experimente mit DME als Additiv werden unter anderem mit dem Mechanismus von Burke et al. [153] simuliert. Der Mechanismus enthält 113 Spezies und 710 Elementarreaktionen und eignet sich besonders für Experimente mit  $\text{CH}_4/\text{DME}$ -Mischungen im Überdruckbereich, da er auch in diesem Druckbereich validiert wurde.

Der Mechanismus von Burke et al. basiert auf den AramcoMech1.3-Mechanismus von Metcalfe et al. [154], welcher ebenfalls an der National University of Ireland, Galway in der Arbeitsgruppe von H. Curran entwickelt wurde. Das Modell umfasst auch für Turbinen relevante Bedingungen und ist deshalb in erster Linie für die Verbrennung mit einem hohen DME-Gehalt (20 – 100 %) geeignet. Zur Validierung wurden Zündverzugszeit-Experimente in einem Stoßwellenrohr und Einhubtriebwerk (Rapid Compression Machine, RCM) bei  $T = 600 - 1600 \text{ K}$  und  $p = 7,2 - 42,1 \text{ bar}$  durchgeführt. Das stöchiometrische Verhältnis  $\phi$  variiert zwischen 0,3 und 2,0. Neben den experimentellen Ergebnissen wurden auch Daten aus der Literatur zur Validierung herangezogen.

### 4.3.4 Reaktionsmechanismus von Yasunaga et al.

Der Mechanismus von Yasunaga et al. [155, 156], mit 215 Spezies und 1216 Elementarreaktionen, wurde für Reaktionen mit Diethylether (DEE) optimiert und mit Zündverzugszeit-Versuchen und zeitlichen Konzentrationsverläufen aus den Stoßwellenrohr-Experimenten validiert. Das Modell wurde mit Mechanismen für Erdgas, n-Butan ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) und iso-Buten ( $\text{C}_4\text{H}_8$ ) verfeinert und in einer weiteren Studie um die Mechanismen für Ethylmethylether (EME), Methyl-*tert*-butylether (MTBE) und Ethyl-*tert*-butylether (ETBE) erweitert [156]. Der gesamte Mechanismus beinhaltet auch die Reaktionskinetik von DME und wird deshalb zur Simulation der Experimente mit DME als Additiv herangezogen. Da der Mechanismus von Burke et al. auf die früheren Studien von Yasunaga et al. [153, 155] aufbaut, die auch in der Arbeitsgruppe von H. Curran entwickelt wurden, wird nur der Mechanismus von Burke et al. zur detaillierten Analyse verwendet.

### 4.3.5 Reaktionsmechanismus von Zhao et al.

Neben den Mechanismen von Burke et al. [153] und Yasunaga et al. [155,156] werden die experimentellen Ergebnisse mit DME als Additiv ebenfalls mit dem Mechanismus von Zhao et al. [157] simuliert und verglichen. Das Modell dient unter anderem zur Simulation der experimentellen Daten in Strömungsrohrreaktoren und enthält 55 Spezies und 290 Elementarreaktionen. Zhao et al. entwickelten das Modell zur Untersuchung der Pyrolyse von DME. Die Daten basieren auf Experimente in einem variablen Hochdruck-Strömungsrohrreaktor bei 980 K und 10,1 bar. Das Modell umfasst die Beschreibung der Hochtemperaturoxidation und wurde mit dem Mechanismus von Fischer et al. [90] zur Beschreibung der Niedertemperatur-Oxidationschemie kombiniert.

Auf die Beschreibung der experimentellen Aufbauten sowie der in diesem Kapitel erläuterten Modellierung des Strömungsrohrreaktors folgt nun die Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit werden mehrere Serien an Experimenten mit dem in Kapitel 3 vorgestellten Aufbauten durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse werden mit Simulationsergebnissen, unter Verwendung von Reaktionsmechanismen aus der Literatur (s. Kapitel 4.3), verglichen. Folgende Systeme werden untersucht:  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6$  und  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{DME}$ , wobei Ethan, Propen und Dimethylether als Additive verwendet werden und daher in den Reaktionsmischungen nur geringe Konzentrationen aufweisen. Das Hauptziel der Messungen ist es, die Auswirkung von Additiven auf die Starttemperatur bei der Umsetzung der Reaktionsmischung und die Ausbeute an Nutzchemikalien zu untersuchen.

Zu diesem Zweck werden mit Hilfe von Reaktionsflussanalysen gezielte Aussagen über Reaktionspfade getroffen und anhand von Sensitivitätsanalysen die entscheidenden Reaktionen genauer analysiert. Die detailliertere Analyse der Experimente erfolgt mit dem Mechanismus von Burke et al. [153]. Zum einen gibt dieser Mechanismus die gemessenen Daten am besten wieder, zum anderen berücksichtigt er alle Spezies, die in dieser Arbeit als Eduktgase verwendet werden.

Bevor die Resultate der Experimente vorgestellt werden, soll im nächsten Unterkapitel zunächst eine Übersicht über die durchgeführten Experimente gegeben werden.

### 5.1 Übersicht der Experimente

In der Tabelle 5.1 ist eine Übersicht über die durchgeführten Experimente dargestellt. Detailliertere Erläuterungen zu den einzelnen Experimenten mit den dazugehörigen Simulationsergebnissen folgen in den nächsten Unterkapiteln. Bei allen Experimenten wird Ar als Trägergas bzw. zur Verdünnung eingesetzt. Weiterhin betragen der Gesamtvolumenstrom 280 sccm bei einem Rohrrinnendurchmesser von 6 mm

Tab. 5.1: Übersicht der durchgeführten Experimente. Das stöchiometrische Verhältnis  $\phi$  basiert auf die vollständige Oxidation des Brennstoffs zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Ar dient zur Verdünnung des Reaktionsgemischs. Der Gesamtvolumenstrom beträgt in allen Experimenten 280 sccm.

Experiment/ Simulation	Mol%					$\phi$ [-]	$T$ [K]	$p$ [bar]	$\tau$ [s]	Aufbau
	$\text{CH}_4$	$\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_6$	DME	Ar				
A	35,71	3,57	—	—	—	60,71	634–1030	6	7, 4–12, 1	Reaktor_1
B	35,71	3,57	1,07	—	—	59,64	751–1030	6	7, 6–10, 4	Reaktor_1
C	35,71	3,57	1,79	—	—	58,93	751–1030	6	7, 6–10, 4	Reaktor_1
D	35,71	3,57	—	1,07	—	59,64	633–1030	6	9, 6–14, 3	Reaktor_1
E	35,71	3,57	—	1,79	—	58,93	633–1030	6	9, 6–14, 3	Reaktor_1
F	—	3,57	17,86	—	—	78,57	633–1030	6	9, 6–14, 3	Reaktor_1
G	35,71	3,57	—	—	—	60,71	579–991	6	4, 5–7, 6	Reaktor_2
H	35,71	3,57	—	—	1,07	59,64	531–993	6	4, 5–9, 2	Reaktor_2
I	35,71	3,57	—	—	1,79	58,93	531–993	6	4, 5–9, 2	Reaktor_2
J	7,14	7,14	—	—	—	85,71	532–992	6	4, 5–8, 4	Reaktor_2
K	5,54	7,14	—	—	1,07	86,25	532–992	6	4, 5–8, 4	Reaktor_2

und der Prozessdruck 6 bar. Die Experimente mit  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  (Exp. A und G) werden zusätzlich mit dem verbesserten Reaktoraufbau wiederholt. Des Weiteren werden auch Experimente bei  $\phi = 2$  mit DME als Additiv durchgeführt. Dadurch sollen weitere wichtige Validierungsdaten bei niedrigeren stöchiometrischen Verhältnissen für die Mechanismenentwicklung zur Verfügung gestellt werden. Zudem sind die Mechanismen aus der Literatur typischerweise für  $\phi \approx 2$  validiert, deshalb wird hier ein Datensatz bei  $\phi = 2$  aufgenommen, um den Mechanismus zu testen, bevor er für weitere Stöchiometrien verwendet wird. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in [75] veröffentlicht. Die Experimente mit  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6$ , alle durchgeführt im Reaktor\_1, sind in [74] veröffentlicht.

Die experimentellen Ergebnisse aus Reaktor\_1 und Reaktor\_2 werden getrennt betrachtet, da beiden Reaktoren unterschiedliche Temperaturprofile und aufgrund der Reaktorlänge auch unterschiedliche Verweilzeiten zugrunde liegen. Ein Teil der experimentellen Ergebnisse in dieser Arbeit wurde im Rahmen von Master- bzw. Bachelorarbeiten unter der Betreuung und Unterstützung des Autors durchgeführt und bereits in Form von Abschlussarbeiten in [158, 159] vorgestellt. Im Vergleich dazu werden die Ergebnisse in dieser Arbeit jedoch ausgiebiger und detaillierter erläutert.

## 5.2 Vergleich der Experimente mit der Simulation

Tab. 5.2: Übersicht der Reaktionsmechanismen, mit denen die experimentellen Ergebnisse simuliert und verglichen werden.

Reaktionsmechanismus	Experiment / Simulation										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Glarborg	×	×	×			×					
USC Mech Version II	×	×	×	×	×	×					
Burke et al.	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Yasunage et al.										×	×
Zhao et al.							×	×	×	×	×

In den folgenden Abschnitten werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und mit den Simulationsergebnissen verglichen. Die Simulation der Experimente er-

folgt mit Hilfe von unterschiedlichen Reaktionsmechanismen, da in manchen Reaktionsmechanismen nicht alle eingesetzten Spezies enthalten sind. Der Mechanismus von Burke et al. [153] wird jedoch bei allen Simulationen verwendet. Die Tabelle 5.2 gibt einen Überblick darüber, welche experimentellen Ergebnisse mit welchen Reaktionsmechanismen simuliert und verglichen werden.

### 5.2.1 CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> Experiment im Reaktor\_1

Das Experiment A mit CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> spielt bei den Untersuchungen eine wichtige Rolle. Da in diesem Fall keine dritte reaktive Komponente bzw. kein Additiv verwendet wurde, dient es zugleich als Referenzmessung für die Experimente im Reaktor\_1. Die Reaktionsbedingungen sowie die Eduktgaszusammensetzung sind in der Tabelle 5.1 aufgelistet. Die Gaszusammensetzung, jeweils am Reaktoraustritt, bei dem Experiment und der Simulation A sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Die experimentellen Ergebnisse sind den Simulationsergebnissen, unter Verwendung der Reaktionsmechanismen von Burke et al. [153] (durchgezogene Linien), Rasmussen et al. [37] (gestrichelte Linien) und Wang et al. [148] (gepunktete Linien), gegenübergestellt.

Die Konzentration an CH<sub>4</sub> nimmt bis zum vollständigen Verbrauch des Sauerstoffs ab. Die Hauptspezies im Produktgas sind H<sub>2</sub>O, CO, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>OH. Die Konzentrationen der anderen Spezies sind sehr gering bzw. liegen unterhalb der Detektionsgrenze des Massenspektrometers, die auf  $x_i \approx 10^{-6}$  abgeschätzt wird. Der Methanumsatz beginnt bei 751 K. Erwartungsgemäß steigen die Molanteile von CO, H<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> im Produktgas mit der Reaktionstemperatur. Bei 1030 K ist der zugeführte Sauerstoff vollständig verbraucht. Der Molanteil an CH<sub>2</sub>O steigt bei 863 K sehr geringfügig an und bleibt bei höheren Temperaturen nahezu konstant, während in der Simulation eine Abnahme zu verzeichnen ist. Die höchste Konzentration an CH<sub>3</sub>OH wird bei 863 K erreicht.

Die Simulationen zeigen eine Starttemperatur von 697 K für den Mechanismus von Burke et al. [153], 634 K für den Mechanismus von Rasmussen et al. [37] und 808 K für den Mechanismus von Wang et al. [148]. Sie geben die experimentell bestimmte Starttemperatur also unterschiedlich gut wieder. In Übereinstimmung mit dem Experiment sind bei der höchsten Temperatur die Produktgase H<sub>2</sub>O, CO, H<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> vorhanden. Jedoch weisen alle diese Spezies bei den Simulationen höhere Konzentrationen auf als im Experiment. Methanol wird bei der höchsten Temperatur nicht

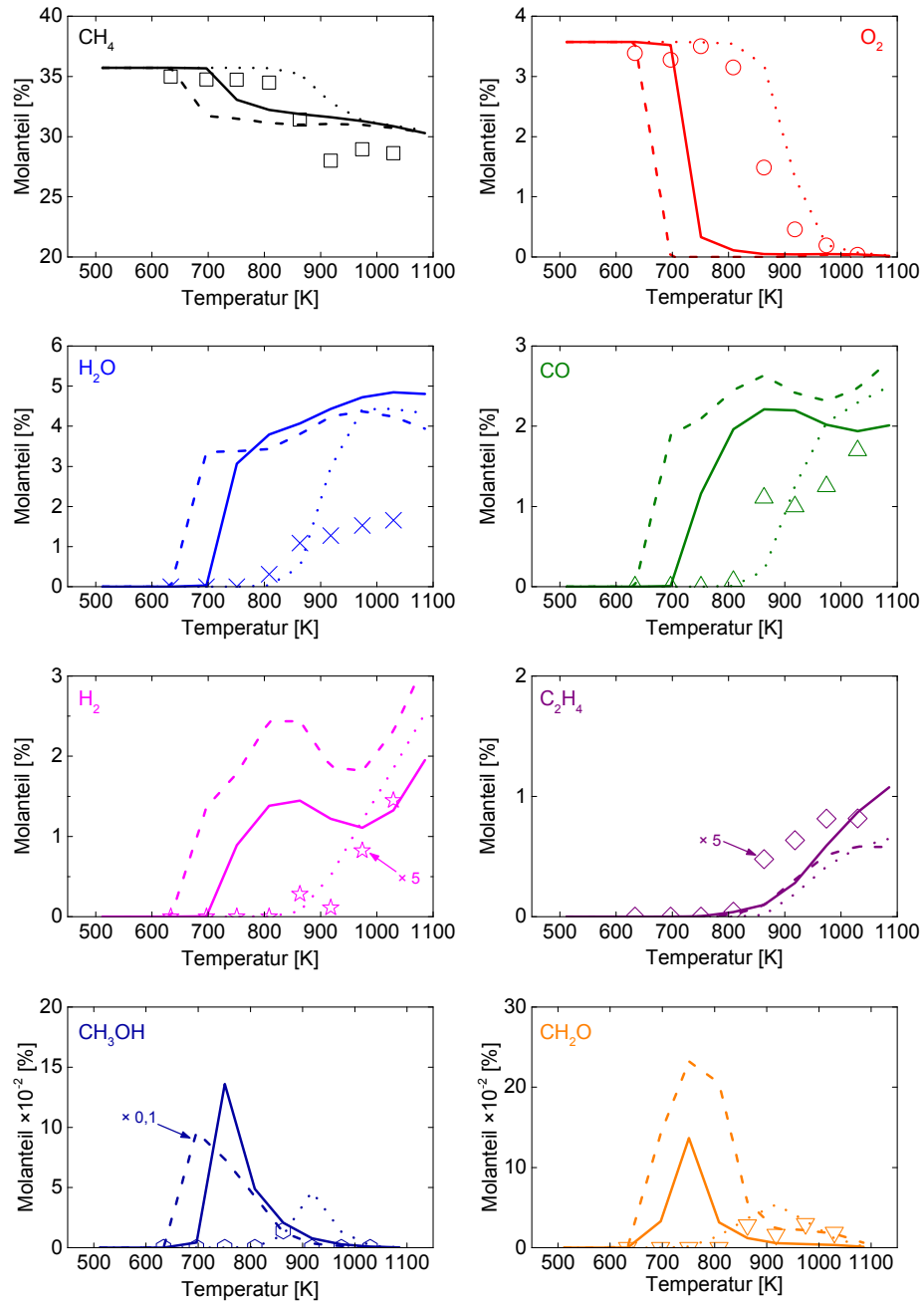


Abb. 5.1: Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation A ( $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{O}_2 = 60,71/35,71/3,57$  in Mol%) bei 6 bar und  $\phi = 20$ . Symbole: Experiment, durchgezogene Linien: Mechanismus von Burke et al. [153], gestrichelte Linien: Mechanismus von Rasmussen et al. [37] und gepunktete Linien: Mechanismus von Wang et al. [148].

beobachtet. Der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Molenbruch erreicht mit dem Mechanismus von Burke et al. bei 751 K, mit dem Mechanismus von Rasmussen et al. bei 697 K und mit dem Mechanismus von Wang et al. bei 918 K, ein Maximum. In Übereinstimmung mit dem Experiment ist die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Konzentration unter Verwendung aller Mechanismen sehr gering.

Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration ist bei der höchsten Temperatur im Experiment im Vergleich zu den Simulationsergebnissen um den Faktor 2,6 geringer. Die Ursache für die Diskrepanz ist zum einen, dass das Wasser auskondensiert und zum anderen, dass die Kalibrationsfaktoren fehlerbehaftet sind. Hier wurde der Faktor aus der O-Bilanz bestimmt, sodass der Fehler etwa 50 % beträgt (s. Kapitel 3.1.2). Der CO-Molanteil zeigt bei der höchsten Temperatur mit einer geringen Abweichung von 12 % eine gute Übereinstimmung mit dem Simulationsergebnis unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153]. Die Konzentration von  $\text{H}_2$  ist im Experiment um den Faktor 4,6 (Burke et al. [153]), 8 (Rasmussen et al. [37]) bzw. 6,4 (Wang et al. [148]) geringer als in der Simulation. Bezüglich  $\text{C}_2\text{H}_4$  wird der Molanteil um den Faktor 3,5 (Wang et al.) bis 5,3 (Burke et al.) von der Simulation überschätzt. Ein Grund hierfür ist, dass die Unsicherheiten bei den experimentell bestimmten Konzentrationen mit kleiner werdenden absoluten Konzentrationen steigen, da das Signal/Rauschen-Verhältnis sinkt. Dies kommt insbesondere bei  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_2\text{O}$  zu tragen, da hier die Konzentrationen sehr gering sind. Auch die Simulationsergebnisse untereinander zeigen hier sehr unterschiedliche Werte für  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_2\text{O}$ . Der Mechanismus von Rasmussen et al. zeigt die höchste  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration, wobei sie um den Faktor 7 größer ist als im Mechanismus von Burke et al. und um den Faktor 20 größer als im Mechanismus von Wang et al.. Ein ähnlicher Vergleich kann für  $\text{CH}_2\text{O}$  gemacht werden, jedoch ist hier die Konzentration mit dem Mechanismus von Rasmussen et al. nur 40 % höher als mit dem Mechanismus von Burke et al..

Das Experiment A zeigt, dass die partielle Oxidation von  $\text{CH}_4$  durchaus Potential hat, direkt  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  oder  $\text{H}_2$  zu bilden, da eine vollständige Oxidation des Methans zu  $\text{CO}_2$  vermieden wird. Jedoch sind die Konzentrationen sehr gering. Der Grund hierfür ist, dass die Bildung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_2\text{O}$  bei niedrigen Temperaturen begünstigt wird und der Methanumsatz bei relativ hohen Temperaturen beginnt. Weiterhin ist die hohe Starttemperatur der Reaktion problematisch für eine technische Anwendung.



### 5.2.2 $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$ Experimente

Neben Methan enthält Erdgas signifikante Mengen an Ethan. Aus diesem Grund ist es von Interesse, inwiefern Ethan eine aktivierende Wirkung auf die  $\text{CH}_4$ -Oxidation hat. Hierzu werden die Experimente B und C (s. Tabelle 5.1) durchgeführt. Die Abbildungen 5.2 und 5.3 zeigen die Konzentrationsprofile aller detektierten Spezies in den Experimenten mit Ethan als Additiv (B und C). Die Ethankonzentration im Eduktgasstrom beträgt im Experiment B 1,07 Mol% (3 sccm) und im Experiment C 1,79 Mol% (5 sccm). Die experimentellen Ergebnisse werden mit Simulationsergebnissen, unter Verwendung der Reaktionsmechanismen von Burke et al. [153] (durchgezogene Linien), Rasmussen et al. [37] (gestrichelte Linien) und Wang et al. [148] (gepunktete Linien) simuliert sind, verglichen.

In beiden Experimenten starten die Reaktionen bei 751 K. Die Zugabe von mehr Ethan in das Reaktionsgemisch führt zu keiner signifikanten Erhöhung der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Ausbeute. Die maximale  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Ausbeute wird bei 808 K erreicht. Die Molanteile der Reaktionsprodukte  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  nehmen mit steigender Reaktionstemperatur zu. Die Konzentration an  $\text{CH}_2\text{O}$  erreicht bei 808 K ihr Maximum und nimmt danach mit der Temperatur ab.

In den Simulationen mit den Mechanismen von Burke et al. [153] und Wang et al. [148] starten die Reaktionen bei 697 K und mit dem Mechanismus von Rasmussen et al. [37] bei 634 K. Die maximalen  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentrationen werden bei 697 K (Rasmussen et al.), 751 K (Burke et al.) und 808 K (Wang et al.) erreicht. Ebenfalls wie im Experiment A ist die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration mit dem Mechanismus von Rasmussen et al. um den Faktor 10 höher als mit den Mechanismen von Burke et al. und Wang et al.. Eine Erhöhung der  $\text{C}_2\text{H}_6$ -Konzentration hat keine Auswirkungen auf die  $\text{CH}_3\text{OH}$ - und  $\text{CH}_2\text{O}$ -Ausbeuten. Wie in den Experimenten bewirkt eine zusätzliche Erhöhung der  $\text{C}_2\text{H}_6$ -Konzentration im Eduktgasstrom von 1,07 % auf 1,79 % keine weitere Verschiebung der Starttemperatur.

Beim Vergleich der experimentellen Daten mit den Simulationsergebnissen zeigen die  $\text{CO}$ -Konzentrationsprofile in beiden Experimenten eine gute Übereinstimmung. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen in den Simulationen sind etwa doppelt so hoch wie in den Experimenten. Sowohl bei den  $\text{H}_2$ -Konzentrationen als auch bei den  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentrationen liegt eine Abweichung um den Faktor 5 vor. Die Verläufe stimmen jedoch in guter Näherung mit den Simulationsergebnissen überein. Die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration im Experiment B ist um den Faktor 2,3 (Burke et al.), 19

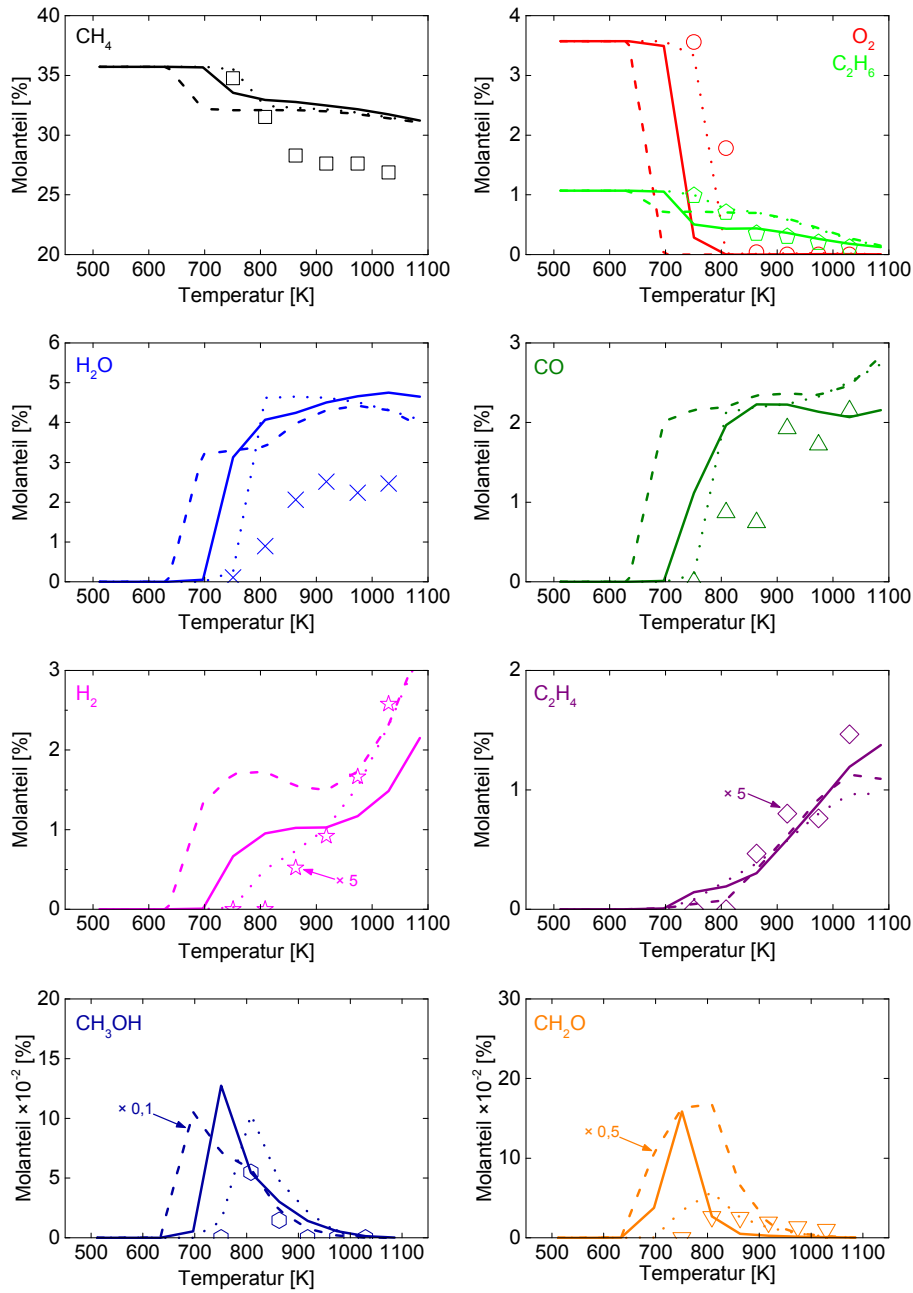


Abb. 5.2: Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation B ( $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6 = 59,64/35,71/3,57/1,07$  in Mol%) bei 6 bar und  $\phi = 21,05$ . Symbole: Experiment, durchgezogene Linien: Mechanismus von Burke et al. [153], gestrichelte Linien: Mechanismus von Rasmussen et al. [37] und gepunktete Linien: Mechanismus von Wang et al. [148].

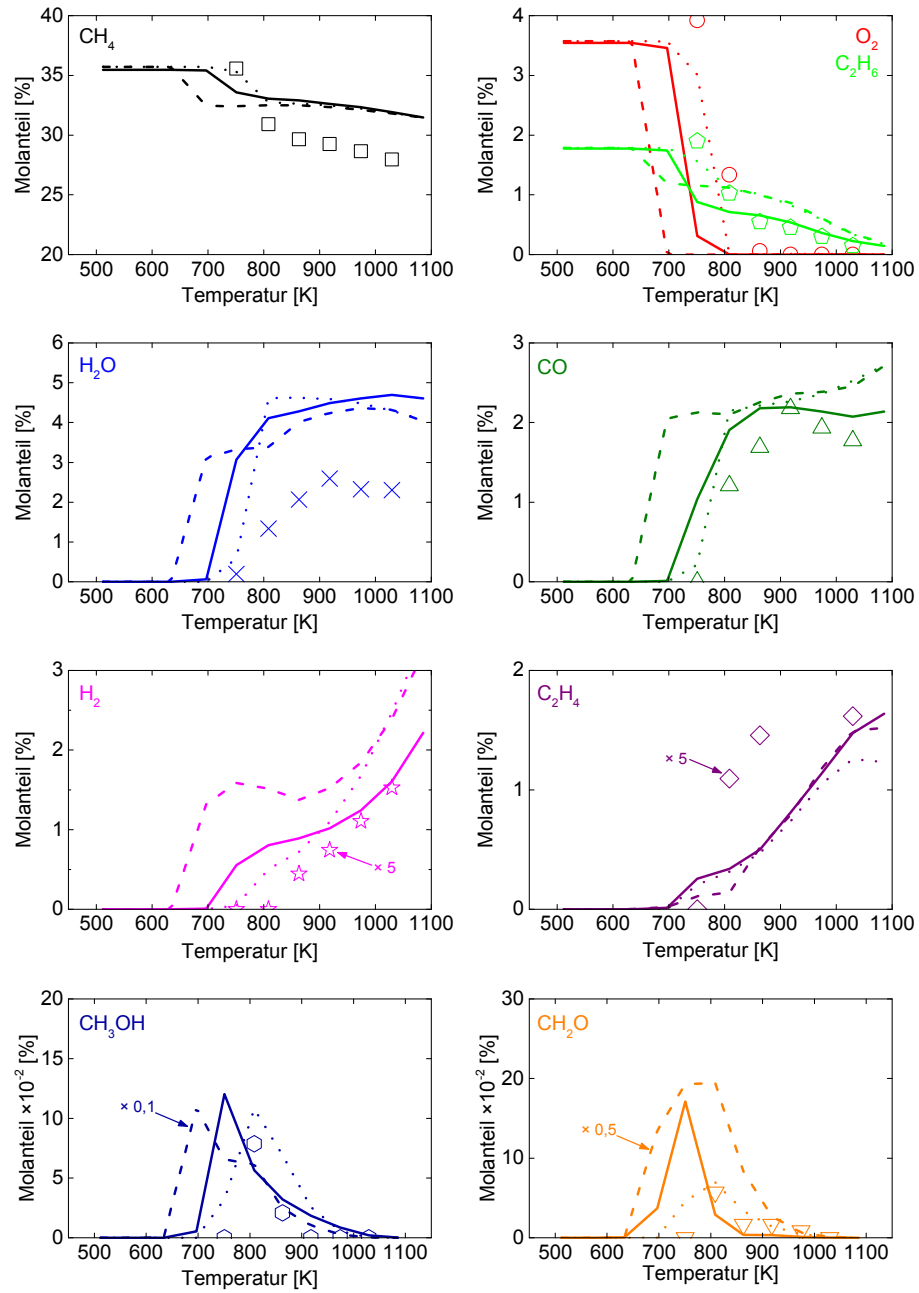


Abb. 5.3: Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation C ( $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6 = 58,93/35,71/3,57/1,79$  in Mol%) bei 6 bar und  $\phi = 21,75$ . Symbole: Experiment, durchgezogene Linien: Mechanismus von Burke et al. [153], gestrichelte Linien: Mechanismus von Rasmussen et al. [37] und gepunktete Linien: Mechanismus von Wang et al. [148].

(Rasmussen et al.) und 1,9 (Wang et al.) geringer als in den Simulationen. Im Experiment C ist die Konzentration an  $\text{CH}_3\text{OH}$  um den Faktor 1,5 (Burke et al.), 13,8 (Rasmussen et al.) und 1,4 (Wang et al.) geringer als in den Simulationen. Die Ergebnisse der Simulationen, durchgeführt mit den Mechanismen von Burke et al. und Wang et al., liegen innerhalb der Fehlergrenzen des Experiments (s. Kapitel 3.1.2). Während die Simulationsergebnisse von Rasmussen et al. große Abweichungen zu den experimentellen Daten aufweisen.

Die Experimente B und C zeigen, dass der Methanumsatz durch Zugabe von Ethan als Additiv nicht merklich beeinflusst wird. Lediglich bei der  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentration kann durch Erhöhung der  $\text{C}_2\text{H}_6$ -Konzentration im Eduktgas eine leichte Erhöhung um 20 % beobachtet werden. Dies ist auf die bereits vorhandene C–C-Bindung im  $\text{C}_2\text{H}_6$ -Molekül zurückzuführen [61]. Die  $\text{CH}_3\text{OH}$ - und  $\text{CH}_2\text{O}$ -Konzentrationen sind durch die Ethan Zugabe kaum betroffen.

### 5.2.3 $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$ Experimente

Der ungesättigte Kohlenwasserstoff Propen wurde als Additiv gewählt, weil er Wasserstoffatome enthält, die leichter abstrahiert werden können als die des Ethans [74,160]. Pagani et al. [160] untersuchten katalytisch die partielle Oxidation von Propen mit  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  bei atmosphärischem Druck. Ihre Ergebnisse zeigen, dass Propen bei niedrigerer Temperatur als Methan oder anderen leichten Kohlenwasserstoffen reagiert. Folglich scheint eine Untersuchung der homogenen Reaktionsführung vielversprechend zu sein.

Die Abbildungen 5.4 und 5.5 zeigen die Konzentrationsprofile der Experimente D und E (s. Tabelle 5.1) mit Propen als Additiv. Im Experiment D beträgt die Propenkonzentration 1,07 Mol% (3 sccm) und im Experiment E 1,79 Mol% (5 sccm). Die Simulation der Experimente erfolgt mit den Mechanismen von Burke et al. [153] (durchgezogene Linien) und Wang et al. [148] (gepunktete Linien).

Im Experiment D mit 1,07 Mol% Propen als Additiv (Abbildung 5.4) startet die Reaktion bei 697 K. Nach Erhöhung der  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Konzentration im Eduktgasstrom von 1,07 Mol% auf 1,79 Mol% startet die Reaktion bei 634 K (Abbildung 5.5). Dies ist um 54 K bzw. 117 K niedriger als im Experiment A ohne Additiv. Analog zu den vorherigen Experimenten steigen die Konzentrationen der Reaktionsprodukte  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  mit der Reaktionstemperatur an. Die  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentration hingegen

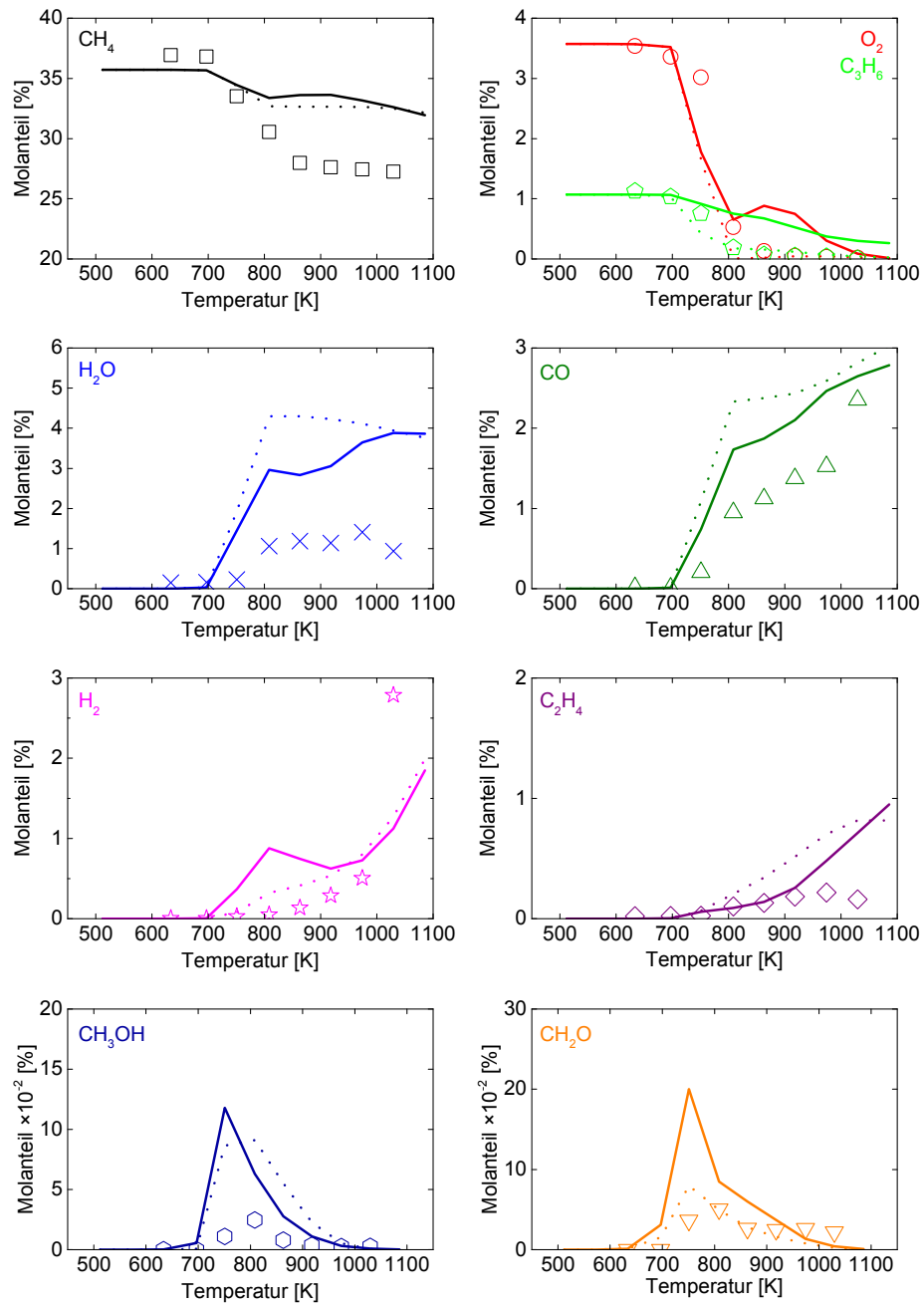


Abb. 5.4: Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation D ( $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6 = 59,64/35,71/3,57/1,07$  in Mol%) bei 6 bar und  $\phi = 21,35$ . Symbole: Experiment, durchgezogene Linien: Mechanismus von Burke et al. [153] und gepunktete Linien: Mechanismus von Wang et al. [148].

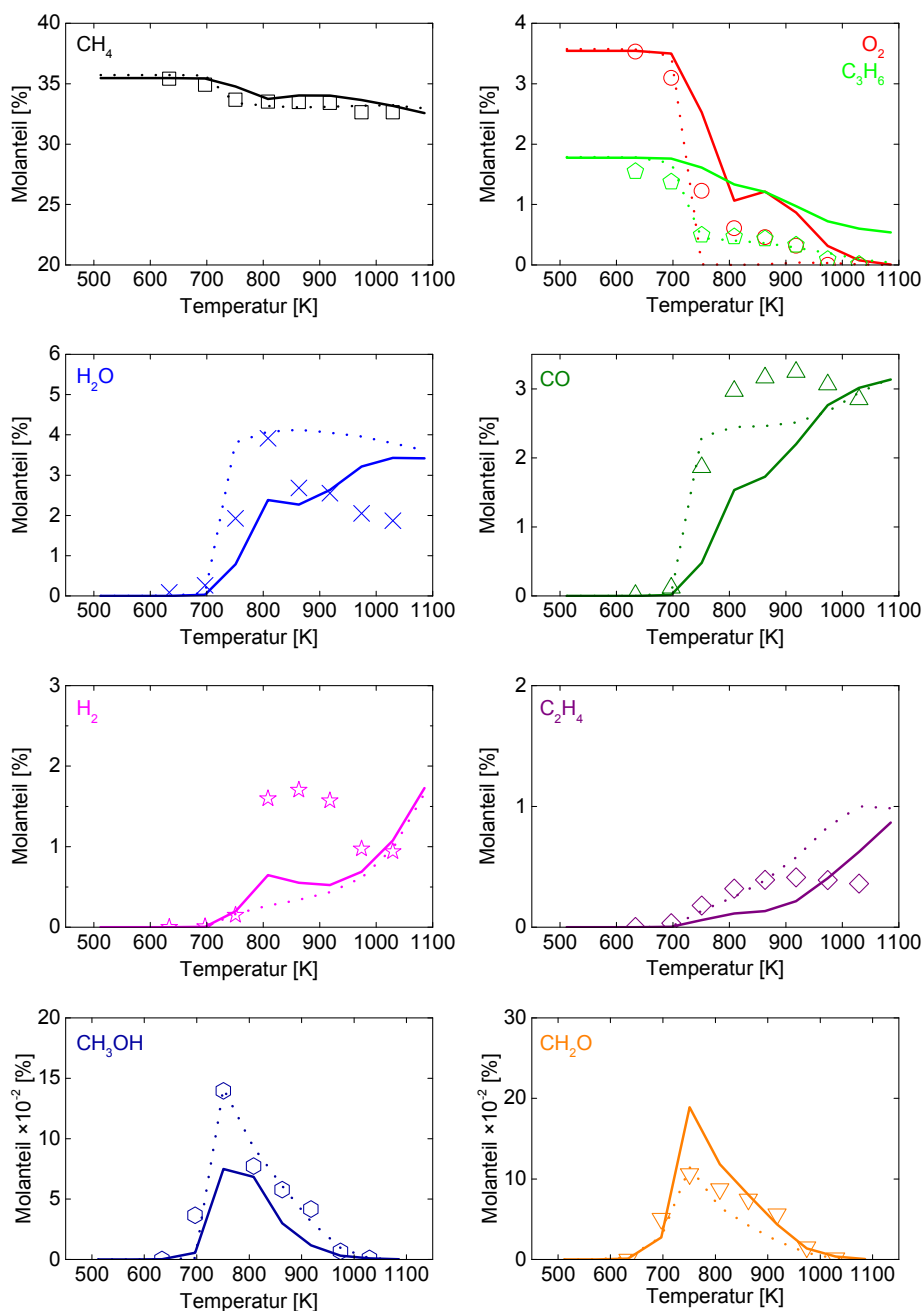


Abb. 5.5: Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation E ( $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6 = 58,93/35,71/3,57/1,79$  in Mol%) bei 6 bar und  $\phi = 22,25$ . Symbole: Experiment, durchgezogene Linien: Mechanismus von Burke et al. [153] und gepunktete Linien: Mechanismus von Wang et al. [148].

steigt nur bis 918 K an und bleibt danach nahezu konstant. Der Molanteil an CO im Experiment E ist um den Faktor 2,4 höher als im Experiment D. Durch mehr Propen im Eduktgasstrom wird die  $C_2H_4$ -Konzentration um den Faktor 1,8 erhöht. Die  $H_2$ -Ausbeute wird bei niedrigen Temperaturen um den Faktor 5 und das Maximum der  $CH_3OH$ -Konzentration um den Faktor 6 erhöht. Die höchste  $CH_3OH$ -Konzentration im Experiment D mit 1,07 Mol% Propen (Abbildung 5.4) ist bei 808 K und im Experiment E mit 1,79 Mol% Propen (Abbildung 5.5) bei 750 K zu finden. Die  $CH_2O$ -Konzentration im Experiment E ist um den Faktor 2,4 höher als im Experiment D und verhält sich ansonsten analog zu der  $CH_3OH$ -Konzentration.

In beiden Simulationen (Abbildung 5.4 und 5.5) starten die Reaktionen mit den Mechanismen von Burke et al. [153] und Wang et al. [148] bei 634 K. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Molanteile der Reaktionsprodukte CO,  $H_2$  und  $C_2H_4$  zeigen keine signifikanten Änderungen, wenn die Konzentration von  $C_3H_6$  von 1,07 Mol% auf 1,79 Mol% erhöht wird. Die Ausbeute an  $CH_3OH$  steigt in der Simulation mit dem Mechanismus von Wang et al. um den Faktor 1,6 und die Ausbeute an  $CH_2O$  um den Faktor 1,4. Im Gegensatz dazu fällt unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al.; die  $CH_3OH$ -Ausbeute um 36 % und es ist zudem keine signifikante Änderung der  $CH_2O$ -Ausbeute durch Erhöhung des Propenanteils in der Reaktionsmischung zu beobachten.

Die Vergleiche der experimentellen Ergebnisse mit den Simulationsergebnissen zeigen eine gute Übereinstimmung bei der Starttemperatur. In den Experimenten (Abbildung 5.4 und 5.5) werden die Konzentrationsprofile, insbesondere unter Verwendung des Mechanismus von Wang et al., gut wiedergegeben. Die größten Abweichungen sind bei den Spezies  $H_2O$ ,  $H_2$  und  $C_2H_4$  zu finden. Die experimentell ermittelte  $CH_3OH$ -Konzentration im Experiment D zeigt gegenüber der  $CH_3OH$ -Konzentration in den Simulationen mit den beiden Mechanismen eine Diskrepanz um den Faktor 4. Die experimentelle  $CH_2O$ -Konzentration weist eine Abweichung um den Faktor 4 (Burke et al.) und um den Faktor 1,6 (Wang et al.) gegenüber den Simulationsergebnissen auf.

Die Experimente und die Simulationen zeigen, dass durch die Zugabe von  $C_3H_6$  die Konzentrationen von CO,  $H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_3OH$  und  $CH_2O$  bei niedrigen Temperaturen erhöht werden können und die Starttemperatur der Reaktion reduziert werden kann. Folglich kann es sinnvoll sein, im Rahmen der Forschergruppe Propen als Additiv bei der Methanoxidation in Kolbenmaschinen zu verwenden.

### 5.2.4 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub> Experiment

Neben den Experimenten mit Ethan als Additiv (s. Kapitel 5.2.2) wurde das Experiment F (s. Tabelle 5.1) mit reinem Ethan durchgeführt, um die partielle Oxidation des von Ethan zu untersuchen. Die experimentellen Bedingungen sind in der Tabelle 5.1 aufgelistet. Die Abbildung 5.6 zeigt die Molanteile der Hauptspezies am Reaktorausstritt in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur. Zusätzlich dazu wurden Simulationen der Experimente unter Verwendung der Reaktionsmechanismen von Burke et al. [153] (durchgezogene Linien), Rasmussen et al. [37] (gestrichelte Linien) und Wang et al. [148] (gepunktete Linien), durchgeführt.

Im Experiment startet die Reaktion bei 634 K und bei 808 K ist die zugeführte Sauerstoffmenge bereits vollständig umgesetzt. Bis 808 K nimmt die C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Konzentration rapide ab, während bei höheren Temperaturen eine geringe Abnahme zu verzeichnen ist. Dieser Effekt ist auch bei den Simulationen zu beobachten. Ab 808 K wird C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> gespalten und die Ausbeute an CH<sub>4</sub> nimmt zu. Sowohl in den Experimenten als auch in den Simulationen steigen die CH<sub>4</sub>- und H<sub>2</sub>-Konzentrationen mit der Reaktionstemperatur an. Die maximale CH<sub>3</sub>OH-Konzentration wird bei 697 K erreicht. Bei der Auswertung der Daten konnten die Signale der Spezies CO und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> nicht getrennt werden. Der Grund hierfür ist, dass Ethan durch die Ionisation im ToF-Massenspektrometer fragmentiert und das Mutterion bei  $m/z = 28$  detektiert wird. Da im Experiment ein großer Überschuss an Ethan vorliegt, werden die Signale von CO und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, die ebenfalls bei  $m/z = 28$  detektiert werden, durch das Ethanfragment vollständig überdeckt. Aus diesem Grund werden die CO- und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Signale rechnerisch aus dem Ethanfragment bestimmt. Hierzu wird mit Hilfe des Fragmentierungsmusters der Anteil des Ethanfragments bei  $m/z = 28$  bestimmt und von dem gesamten Signal bei  $m/z = 28$  subtrahiert. Übrig bleiben die CO- und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Signale, wobei eine genaue Bestimmung der Molanteile nicht möglich ist, da die genauen Konzentrationsverhältnisse der beiden Spezies sowie deren Kalibrationsfaktoren unbekannt sind.

In der Simulation startet die Reaktion unter Verwendung aller Mechanismen bei 697 K und die H<sub>2</sub>O- und CO-Konzentrationen steigen bis der Sauerstoff vollständig umgesetzt ist, woraufhin keine weitere Zunahme mehr stattfindet. Die experimentell ermittelten Konzentrationen an C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> sind in guter Übereinstimmung mit den Simulationen, die sich ebenfalls im Fall dieser Spezies kaum voneinander unterscheiden. Die maximale CH<sub>3</sub>OH-Konzentration wird mit dem Me-



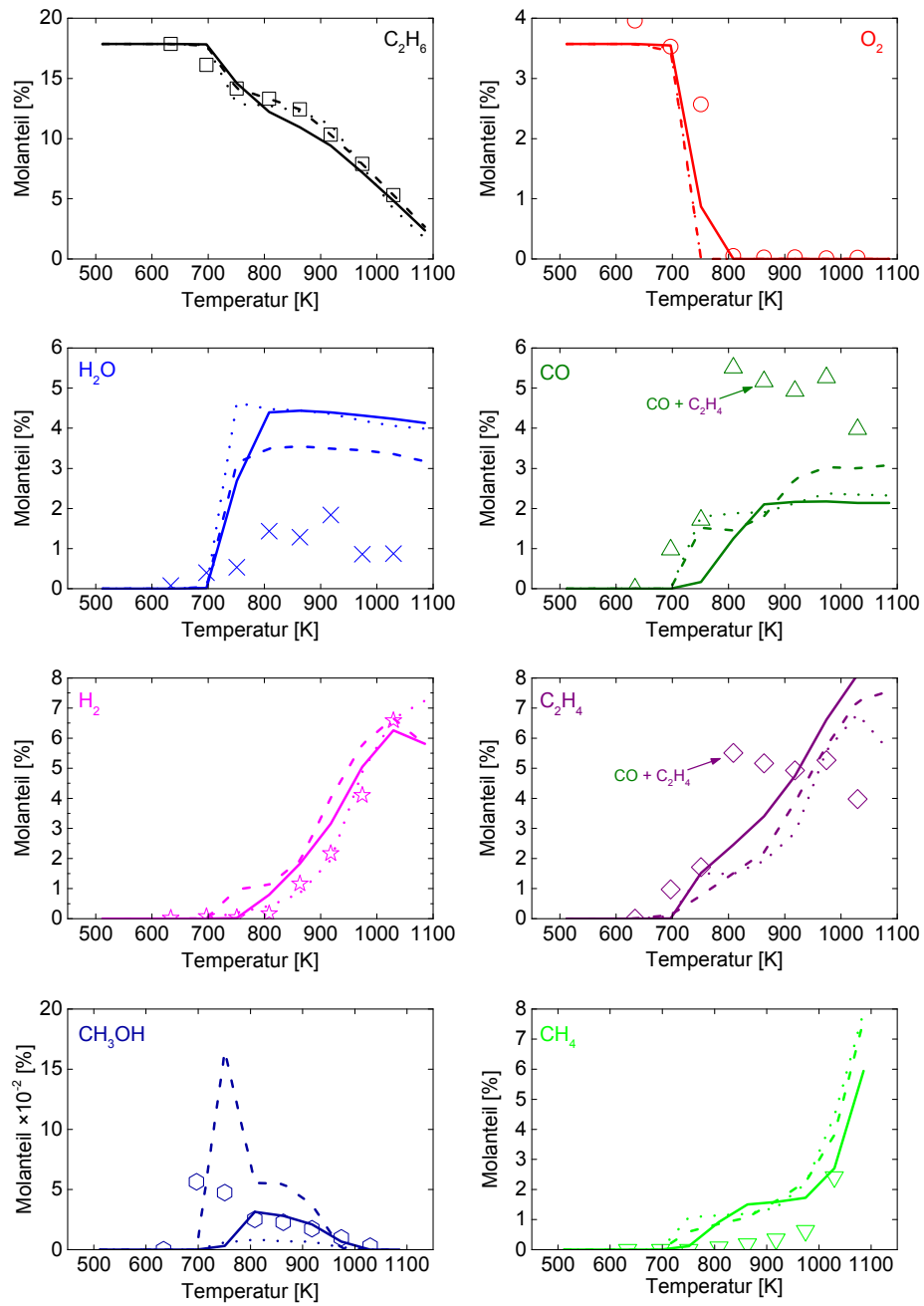


Abb. 5.6: Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation F ( $Ar/C_2H_6/O_2 = 78,57/17,86/3,57$  in Mol%) bei 6 bar und  $\phi = 17,50$ . Symbole: Experiment, durchgezogene Linien: Mechanismus von Burke et al. [153], gestrichelte Linien: Mechanismus von Rasmussen et al. [37] und gepunktete Linien: Mechanismus von Wang et al. [148].

chanismus von Rasmussen et al. bei 751 K und mit dem Mechanismus von Burke et al. bei 808 K erreicht. Bei weiterer Erhöhung der Reaktionstemperatur nimmt die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration ab. Der Mechanismus von Wang et al. sagt eine sehr geringe Menge an  $\text{CH}_3\text{OH}$  voraus. Während die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration unter Verwendung des Mechanismus von Rasmussen et al. um einen Faktor von 2,9 überschätzt wird, wird im Fall des Burke et al. Mechanismus eine um den Faktor 1,8 geringe Konzentration vorhergesagt.

Durch die partielle Oxidation von Ethan wird die Ausbeute an  $\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  erhöht und der Molanteil an  $\text{CH}_4$  nimmt mit steigender Reaktionstemperatur zu. Bei der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration hingegen ist keine signifikante Änderung im Vergleich zu dem Experiment A zu beobachten (s. Kapitel 5.2.1).

### 5.2.5 $\text{CH}_4+\text{O}_2$ Experiment im Reaktor\_2

Das Experiment A im Reaktor\_1, mit reinem Methan ohne Additiv, wurde ebenfalls im Reaktor\_2 durchgeführt. Durch die verbesserte Temperaturverteilung entlang des Reaktors soll im Reaktor\_2 die Kondensation der Spezies wie  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  vorgebeugt werden. Zudem wurde die Berechnung der Molanteile im Reaktor\_2 verbessert. Hierzu wurde durch Bilanzierung der Elemente, insbesondere bei den Spezies  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  eine bessere Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der Simulation erzielt. Die Abbildung 5.7 zeigt die Konzentrationsprofile des Experiments G im Reaktor\_2. Das Experiment wurde unter Verwendung der Mechanismen von Burke et al. [153] (durchgezogene Linien) und Zhao et al. [157] (gestrichelte Linien) simuliert.

Die Reaktion im Experiment G startet bei 685 K und die Hauptprodukte sind  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Die Molanteile der Spezies  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  steigen von 685 K bis 838 K stark an, während ab 838 K keine weitere Erhöhung mehr stattfindet. Die Konzentrationen von  $\text{CH}_2\text{O}$  bzw.  $\text{CH}_3\text{OH}$  erreichen bei 737 K bzw. 787 K ihr Maximum. Wird die Reaktionstemperatur weiter erhöht, nehmen die Molanteile von  $\text{CH}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  ab. Bei der höchsten Temperatur ist der zugeführte Sauerstoff nahezu vollständig verbraucht.

In der Simulation mit dem Mechanismus von Burke et al. [153] startet die Reaktion bei 685 K und mit dem Mechanismus von Zhao et al. [157] bei 838 K. Die  $\text{O}_2$ -Konzentration nimmt in der Simulation mit dem Mechanismus von Burke et al.

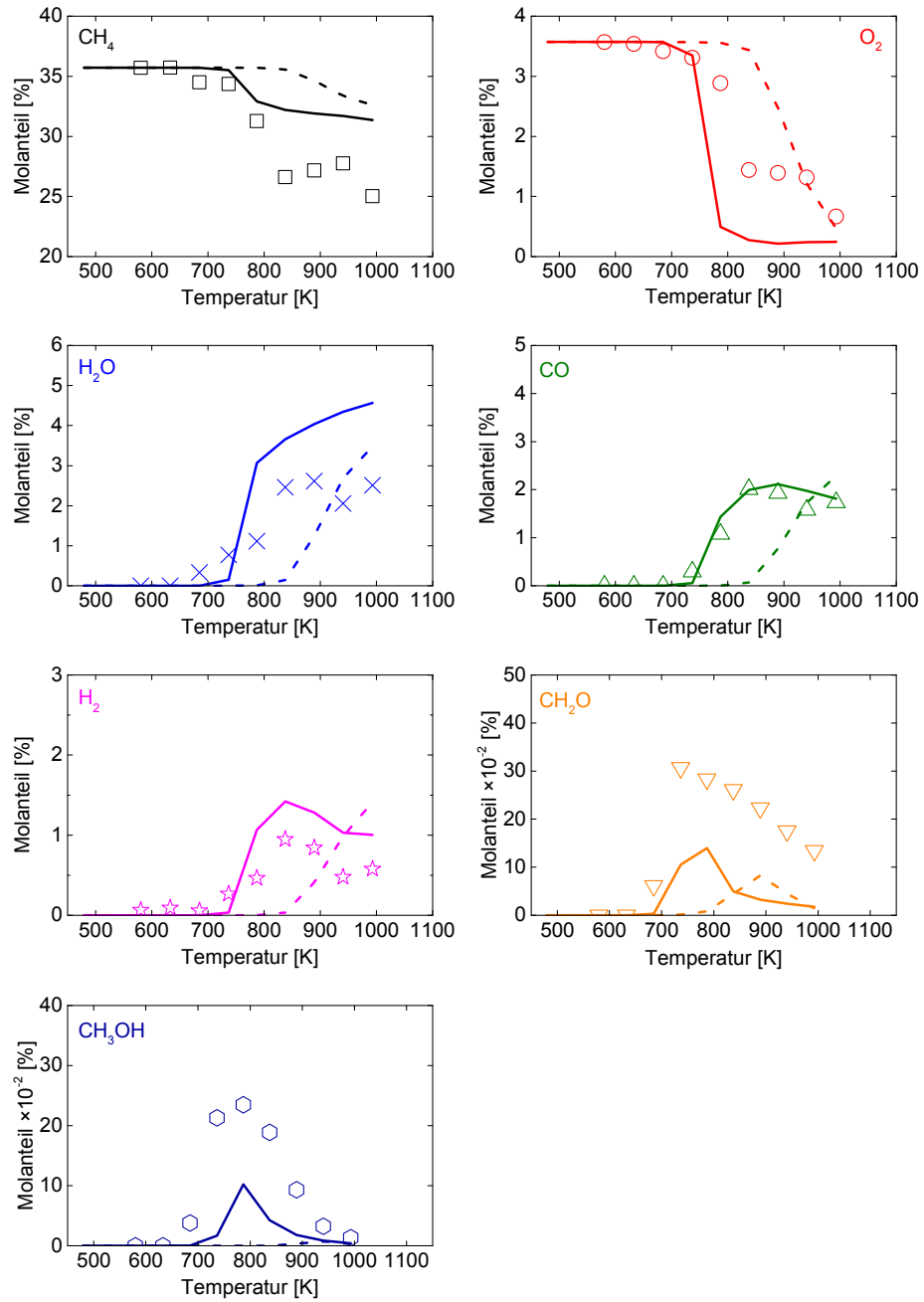


Abb. 5.7: Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation G ( $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{O}_2 = 60,71/35,71/3,57$  in Mol%) bei 6 bar und  $\phi = 20$ . Symbole: Experiment, durchgezogene Linien: Mechanismus von Burke et al. [153] und gestrichelte Linien: Mechanismus von Zhao et al. [157].

zwischen 737 K und 787 K sehr stark ab, während die Konzentrationen an  $\text{H}_2\text{O}$ , CO und  $\text{H}_2$  in diesem Temperaturintervall sehr stark ansteigen. Mit dem Mechanismus von Zhao et al. nehmen die Konzentrationen von  $\text{H}_2\text{O}$ , CO und  $\text{H}_2$  mit der Reaktionstemperatur zu. Die maximalen  $\text{CH}_2\text{O}$ - und  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Molanteile werden mit dem Mechanismus von Burke et al. bei 787 K erreicht. In der Simulation mit dem Mechanismus von Zhao et al. liegt das Maximum für  $\text{CH}_2\text{O}$  bei 889 K und für  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei 941 K, allerdings ist die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration sehr gering.

Die experimentellen Ergebnisse werden in der Simulation mit dem Mechanismus von Burke et al. besser vorhergesagt als in der Simulation mit dem Mechanismus von Zhao et al.. Bei der höchsten Temperatur erreicht die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration im Experiment 55 % bzw. 72 % der mit dem Burke et al. bzw. Zhao et al. Mechanismus ermittelten  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen. Die experimentell sowie simulativ ermittelten CO-Konzentrationen (Burke et al.) sind in guter Übereinstimmung, wohingegen bezüglich der  $\text{H}_2$ -Konzentration eine Abweichung von 29 % zu beobachten ist. Im Experiment ist die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Konzentration um den Faktor 2,2 (Burke et al.) bzw. um den Faktor 3,7 (Zhao et al.) höher als in der Simulation. Für  $\text{CH}_3\text{OH}$  ist die Diskrepanz zwischen dem Experiment und der Simulation mit dem Mechanismus von Burke et al. ähnlich wie bei  $\text{CH}_2\text{O}$ . Aufgrund der niedrigen  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration in der Simulation mit dem Mechanismus von Zhao et al. ist ein Vergleich zwecklos.

Der experimentelle Aufbau wurde während dieser Arbeit stetig verbessert. Da die Messungen äußerst zeitaufwendig waren, bestand hierbei nicht die Möglichkeit, alle Experimente, die mit im Reaktor\_1 durchgeführt wurden auch mit Reaktor\_2 zu wiederholen. Dennoch wurden die Konzentrationen der nicht kondensierbaren Spezies mit Reaktor\_1 korrekt wiedergegeben. Im Reaktor\_2 wurde lediglich die Detektion kondensierbarer Spezies verbessert. Beim Vergleich der Simulationsergebnisse verschiedener Mechanismen sind die Abweichungen untereinander größer als die erzielten Verbesserungen durch Reaktor\_2, folglich sind die Daten, die mit Reaktor\_1 ermittelt wurden, weiterhin valide.

### 5.2.6 $\text{CH}_4+\text{O}_2+\text{DME}$ Experimente

Ein weiteres Additiv, das in dieser Arbeit untersucht wurde, ist Dimethylether (DME). DME wird schon sehr lange als Additiv in Kraftstoffen zur Verbesserung der Zündung eingesetzt [94–96], da es sich durch relativ niedrige Zündtemperaturen

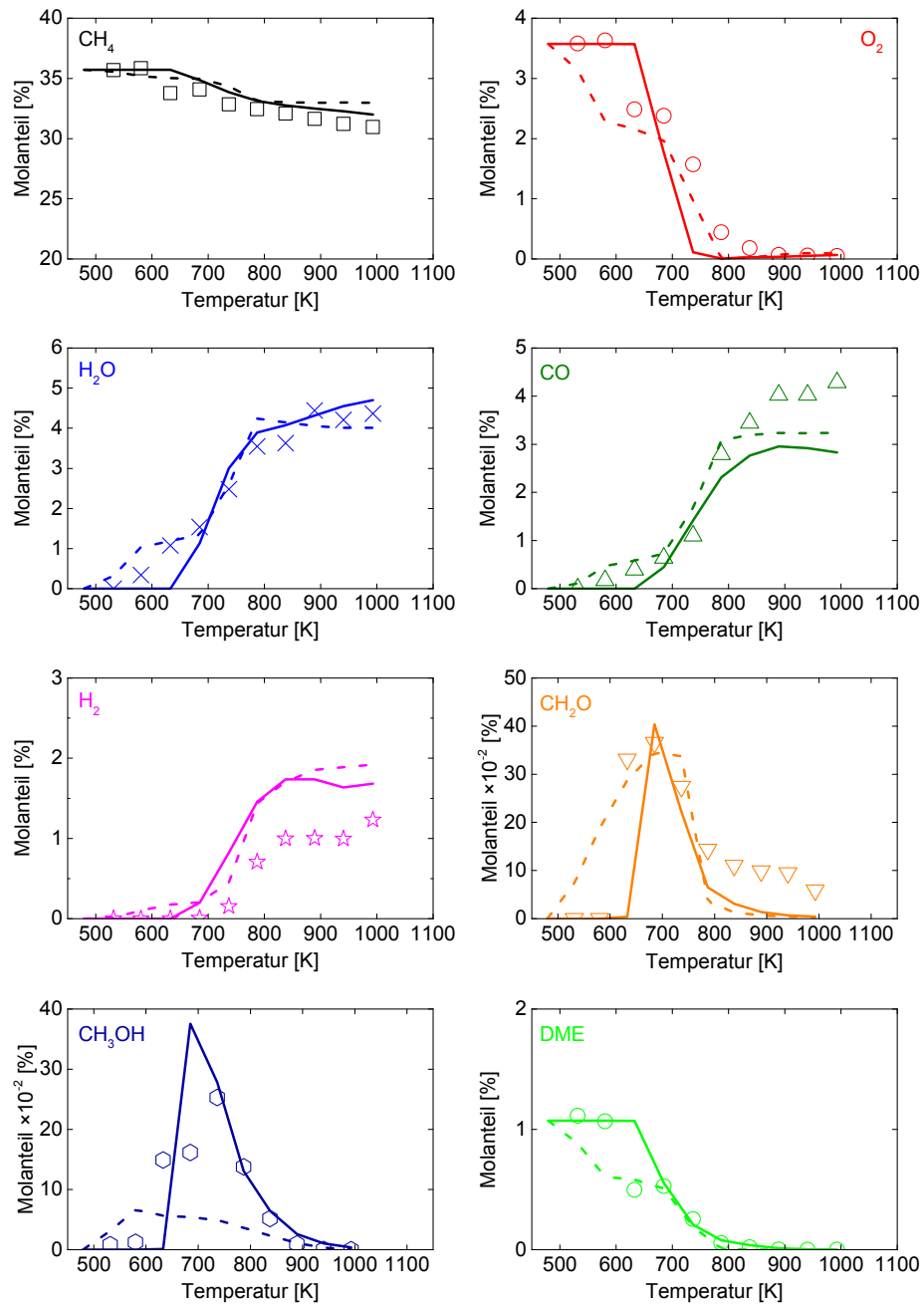


Abb. 5.8: Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation H (Ar/CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/DME = 59,64/35,71/3,57/1,07 in Mol%) bei 6 bar und  $\phi = 20,9$ . Symbole: Experiment, durchgezogene Linien: Mechanismus von Burke et al. [153] und gestrichelte Linien: Mechanismus von Zhao et al. [157].

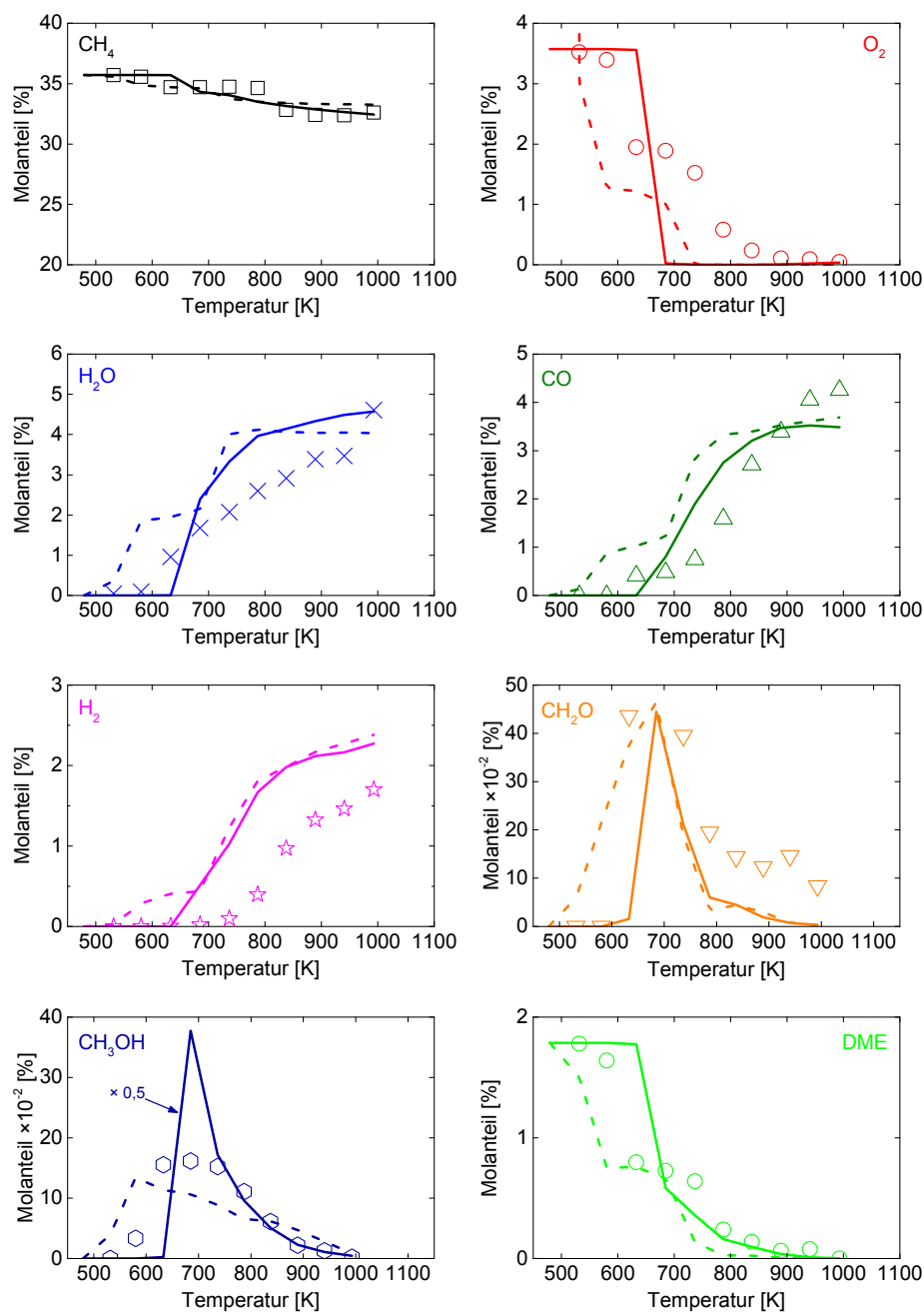


Abb. 5.9: Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation I ( $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{DME} = 58,93/35,71/3,57/1,79$  in Mol%) bei 6 bar und  $\phi = 21,5$ . Symbole: Experiment, durchgezogene Linien: Mechanismus von Burke et al. [153] und gestrichelte Linien: Mechanismus von Zhao et al. [157].

auszeichnet. Der Einfluss von DME auf die partielle Oxidation von Methan wurde in den Experimenten H (Abbildung 5.8) und I (Abbildung 5.9) untersucht worden. Im Experiment H beträgt die DME-Konzentration im Reaktionsgemisch 1,07 Mol% (3 sccm) und im Experiment I 1,79 Mol% (5 sccm) (s. Tabelle 5.1). Die Experimente werden mit den Mechanismen von Burke et al. [153] (durchgezogene Linien) und Zhao et al. [157] (gestrichelte Linien) simuliert.

Die Reaktionen im Experiment H mit 1,07 Mol% DME (Abbildung 5.8) und im Experiment I mit 1,79 Mol% DME (Abbildung 5.9) starten bei 580 K. In beiden Experimenten wird bis 838 K die zugeführte  $O_2$ -Menge nahezu vollständig verbraucht und die Konzentrationen an  $H_2O$ , CO und  $H_2$  steigen bis 838 K mit der Reaktionstemperatur an. Ab 838 K findet keine große Zunahme mehr statt. Die maximale  $CH_2O$ -Konzentration wird im Experiment H bei 685 K und im Experiment I bei 633 K erreicht, wobei sich die Ausbeute an  $CH_2O$  durch Erhöhung der DME-Konzentration im Reaktionsgemisch nicht weiter ändert. Die  $CH_3OH$ -Konzentration erreicht ihr Maximum bei 737 K im Experiment H und bei 685 K im Experiment I. Allerdings nimmt im Experiment I die  $CH_3OH$ -Konzentration um 36 % ab.

In beiden Simulationen (Abbildung 5.8 und 5.9) startet die Reaktion mit dem Mechanismus von Burke et al. [153] bei 633 K und mit dem Mechanismus von Zhao et al. [157] bei 479 K. Bei der höchsten Temperatur (993 K) liefern beide Mechanismen vergleichbare Ergebnisse. Im Hinblick auf die  $H_2O$ -Konzentrationen ist durch Zugabe von mehr DME in das Reaktionsgemisch keine signifikante Änderung erkennbar. Die  $H_2$ - und CO-Konzentrationen werden jedoch um 30 % bzw. 20 % erhöht. Die Simulationsergebnisse unter Verwendung des Mechanismus von Zhao et al., zeigen in den Konzentrationsprofilen von  $O_2$ ,  $H_2O$ , CO,  $H_2$  und DME einen Stufenverlauf. Hierbei findet die Reaktion zwischen 479 K bis 580 K und zwischen 685 K bis 737 K in zwei Intervallen statt. In der Simulation mit dem Mechanismus von Burke et al. nehmen die Konzentrationen an  $H_2O$ , CO und  $H_2$ , bis der Sauerstoff vollständig umgesetzt ist, stark zu. Das Maximum der  $CH_2O$ -Konzentration wird in beiden Simulationen bei 685 K erreicht. Die  $CH_3OH$ -Konzentration erreicht in den Simulationen mit dem Mechanismus von Burke et al. ihr Maximum bei 685 K und in den Simulationen mit dem Mechanismus von Zhao et al. bei 580 K. Die Erhöhung der DME-Konzentration führt bei beiden Mechanismen zu einer beinahe verdoppelten  $CH_3OH$ -Konzentration.

Für  $CH_4$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  und DME zeigen die experimentellen Daten eine gute Über-

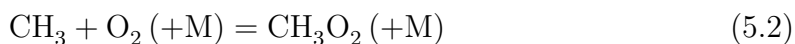
einstimmung mit den Simulationsergebnissen. Bei der höchsten Temperatur (993 K) ist die CO-Konzentration im Experiment H um 40 % und im Experiment I um 20 % höher als in den Simulationen. Im Gegensatz dazu ist die H<sub>2</sub>-Konzentration in den Experimenten geringer als in den Simulationen. Die Abweichung beträgt im Experiment H 42 % und im Experiment I 35 %. Die CH<sub>3</sub>OH-Konzentration ist in der Simulation H mit dem Mechanismus von Burke et al. um den Faktor 1,5 höher als im Experiment und um den Faktor 5,7 größer als in der Simulation mit dem Mechanismus von Zhao et al.. Im Fall der Simulation I ist ein ähnliches Ergebnis zu beobachten, wobei die vorhergesagte CH<sub>3</sub>OH-Konzentration um den Faktor 4,7 höher ist als im Experiment und um den Faktor 5,6 höher ist als in der Simulation mit dem Mechanismus von Zhao et al..

Durch DME-Zusatz in die Reaktionsmischung kann die Reaktionsträgheit von Methan überwunden werden. Zudem werden die Konzentrationen an nutzbaren Chemikalien wie Synthesegas (CO+H<sub>2</sub>) oder Methanol erhöht. Im nächsten Abschnitt soll nun mit Hilfe der Reaktionsmechanismen die Reaktionskinetik bei der partiellen Oxidation von Methan genauer untersucht werden.

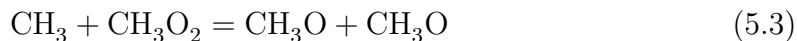
### 5.3 Hauptreaktionspfade bei der CH<sub>4</sub>-Oxidation

Für eine detaillierte Untersuchung der Reaktionskinetik bei der CH<sub>4</sub>-Oxidation im Experiment A werden mit Hilfe von Reaktionsflussanalysen die Hauptreaktionspfade analysiert. Abbildung 5.10 zeigt die Reaktionsflussanalysen für das Experiment A bei 697 K (links) und bei 751 K (rechts) unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153]. Bei 697 K startet im Experiment A (s. Kapitel 5.2.1) die Reaktion und bei 751 K erreicht die CH<sub>3</sub>OH-Konzentration ihr Maximum in der Simulation. Beide Reaktionsflussanalysen werden bei der Hälfte der maximal umgesetzten Methanmenge bei der jeweiligen Reaktionstemperatur erstellt.

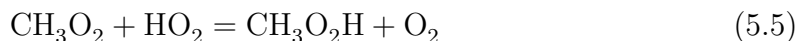
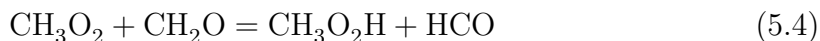
Die Startreaktion ist die Umsetzung des Methans zu CH<sub>3</sub>. Dies geschieht durch H-Abspaltung von CH<sub>4</sub> durch das OH-Radikal über die Reaktion (5.1). Das gebildete CH<sub>3</sub>-Radikal reagiert mit dem Sauerstoff zu CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> über die Reaktion (5.2) bzw. mit dem CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Radikal über Reaktion (5.3) zu CH<sub>3</sub>O.



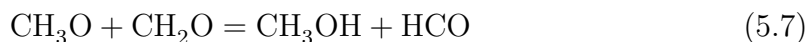




Das gebildete  $\text{CH}_3\text{O}_2$ -Radikal reagiert über die Reaktionen (5.4) und (5.5) zu  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$  und zerfällt anschließend über die Reaktion (5.6) zu  $\text{CH}_3\text{O}$  und  $\text{OH}$ .



Die beiden Radikale  $\text{OH}$  und  $\text{CH}_3\text{O}$  spielen eine wichtige Rolle bei der partiellen Oxidation von Methan. Das  $\text{OH}$ -Radikal ist Methans Reaktionspartner bei der Startreaktion (Reaktion (5.1)). Das  $\text{CH}_3\text{O}$ -Radikal ist der direkte Vorläufer bei der Bildung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  [61, 62]. Hierbei wird das  $\text{CH}_3\text{O}$ -Radikal mit  $\text{CH}_2\text{O}$  (Reaktion (5.7)) bzw. mit dem  $\text{CH}_4$  (Reaktion (5.8)) zu Methanol umgesetzt. Da im weiteren Reaktionsverlauf  $\text{CH}_4$  als Reaktionspartner benötigt wird, muss die Reaktion bei  $\phi > 1$  durchgeführt werden, um die Reaktion (5.8) zu begünstigen [61].



Bis zu diesem Reaktionsschritt zeigen beide Reaktionsflussanalysen bei 697 K und 751 K identische Reaktionspfade. Bei 751 K wird das gebildete Methanol jedoch weiter über  $\text{CH}_2\text{OH}$  zu  $\text{CH}_2\text{O}$  abgebaut. Die Abnahme der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration mit steigender Reaktionstemperatur stimmt mit dem Konzentrationsprofil überein (s. Kapitel 5.2.1). In beiden Reaktionsflussanalysen ist der Hauptreaktionspfad jedoch die Reaktion von  $\text{CH}_3\text{O}$  zu  $\text{CH}_2\text{O}$ . Die Reaktion zur Bildung von  $\text{CH}_2\text{O}$  erfolgt aber auf unterschiedlichen Wegen. Während bei 697 K das  $\text{CH}_3\text{O}$ -Radikal thermisch zersetzt wird (Reaktion (5.9)), wird es bei 751 K oxidiert (Reaktion (5.10)).



Die Reaktion (5.9) wird durch Druckerhöhung auf die Seite des  $\text{CH}_3\text{O}$ -Radikals verschoben, da hier eine Molzunahme stattfindet. Anschließend reagiert  $\text{CH}_2\text{O}$  über Reaktion (5.4) zu  $\text{HCO}$ . Weitere Reaktionen mit  $\text{CH}_2\text{O}$  sind (5.11) bis (5.13), wobei

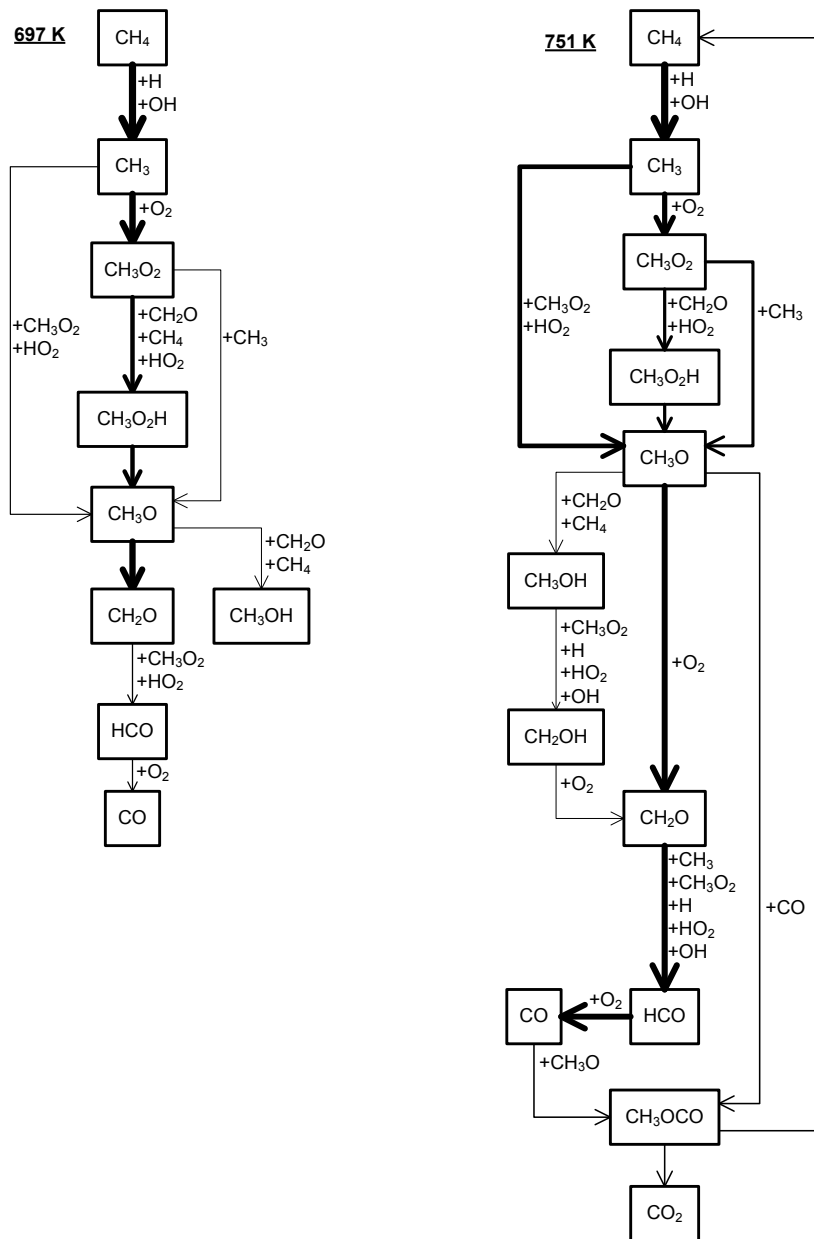
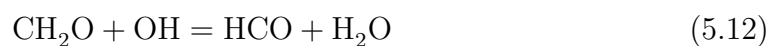
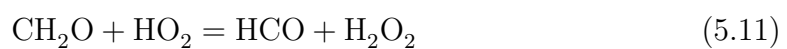


Abb. 5.10: Reaktionsflussanalysen bei der  $\text{CH}_4$ -Oxidation unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153], (Experiment A). Bei dem Reaktionsstart bei 697 K (links) und bei maximaler  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration bei 751 K (rechts). Die Reaktionsflussanalyse erfolgt bei der Hälfte der maximal umgesetzten Methanmenge bei der jeweiligen Reaktionstemperatur.

(5.12) und (5.13) bei 751 K eine entscheidende Rolle spielen.



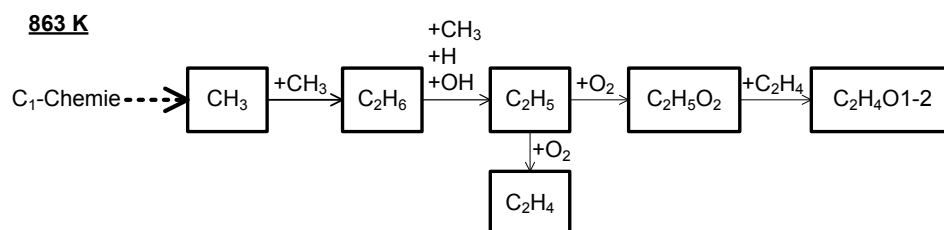
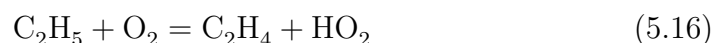
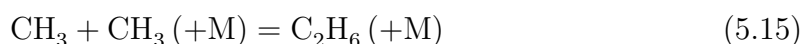


Abb. 5.11: Ausschnitt aus der Reaktionsflussanalyse bei der CH<sub>4</sub>-Oxidation im Experiment A unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153] bei 863 K. Die Reaktionsflussanalyse erfolgt bei der Hälfte der maximal umgesetzten Methanmenge. Die C<sub>1</sub>-Chemie entspricht der Reaktionsflussanalyse in Abbildung 5.10 bei 751 K.

Die Reaktionen (5.12) und (5.13) stellen zugleich eine Art Konkurrenzreaktionen zu der Startreaktion (5.1) dar, weil in (5.12) das wichtige OH-Radikal und in (5.13) das Zwischenprodukt CH<sub>3</sub> verbraucht wird. Anschließend reagiert das HCO-Radikal weiter zu CO (Reaktion (5.14)).



Bei 751 K erfolgt die Bildung von CO<sub>2</sub> über das CH<sub>3</sub>OCO-Radikal, wobei die Konzentration des CO<sub>2</sub> sowohl im Experiment A als auch in der Simulation A vernachlässigbar klein sind (s. Abbildung 5.1). Die C<sub>2</sub>-Chemie bzw. die Bildung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> wird erst bei höheren Reaktionstemperaturen ab 808 K begünstigt. Die Abbildung 5.11 zeigt einen Ausschnitt aus der Reaktionsflussanalyse für das Experiment A bei 863 K. Der fehlende Reaktionspfad (gestrichelter Pfeil) ist identisch mit der rechten Reaktionsflussanalyse in der Abbildung 5.10 bei 751 K. Über die Selbstrekombination des CH<sub>3</sub>-Radikals erfolgt die Bildung von Ethan (Reaktion (5.15)). Nach H-Abspaltung von Ethan durch CH<sub>3</sub>, H oder OH wird das C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Radikal gebildet, was wiederum über die Reaktion (5.16) mit O<sub>2</sub> zu Ethen reagiert. Die Bildung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bei 863 K und zugleich die Erhöhung des Molanteils im Reaktionsgemisch ist in guter Übereinstimmung mit dem Konzentrationsprofil in Abbildung 5.1.



Die Reaktionsflussanalysen zeigen, dass je nach Reaktionstemperatur unterschiedliche Elementarreaktionen an der Gesamtreaktion beteiligt sind. Hierbei spielen man-

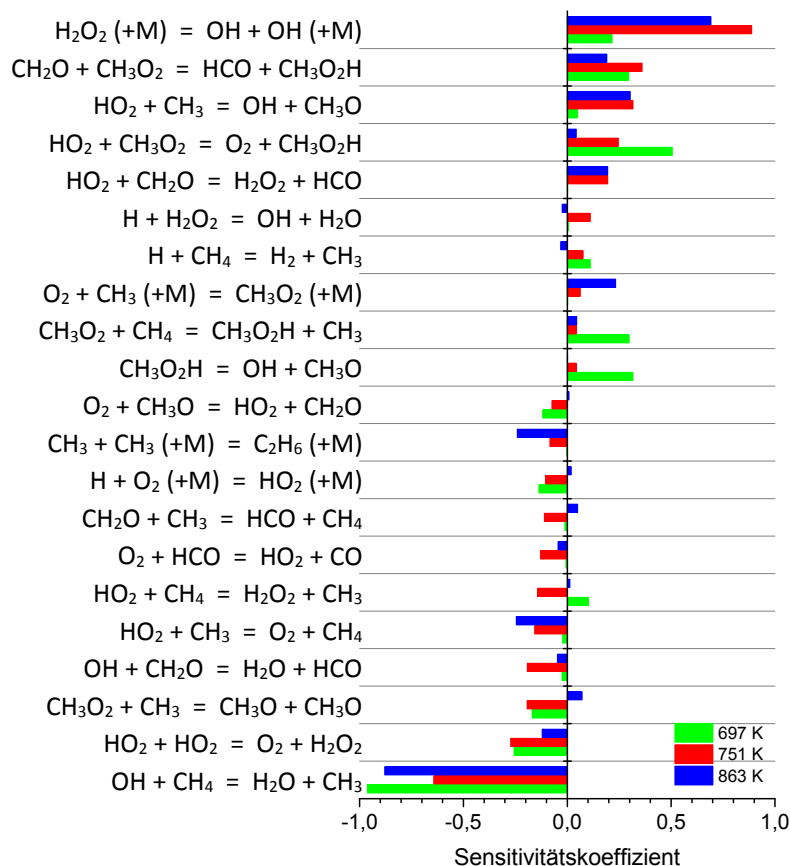


Abb. 5.12: Sensitivität des OH-Radikals auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment A bei 697 K (grüne Balken), 751 K (rote Balken) und 863 K (blaue Balken), unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153].

che Reaktionen eine wichtige Rolle, während andere als Zwischenreaktion so schnell ablaufen, dass sie kaum einen Einfluss auf die globale Reaktionsgeschwindigkeit haben. Zur Bestimmung der wichtigen Reaktionen im Experiment A wurde eine Sensitivitätsanalyse mit dem Mechanismus von Burke et al. [153] durchgeführt. Sie ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Die Sensitivitätsanalyse filtert die wichtigsten Elementarreaktionen unter Berücksichtigung des Einflusses der OH-Radikale auf diese Reaktionen bei 697 K (grüne Balken), 751 K (rote Balken) und 863 K (blaue Balken) heraus. Da in allen Reaktionsflussanalysen in den Abbildungen 5.10 und 5.11 das OH-Radikal an der Startreaktion mit dem Methan maßgeblich beteiligt ist, wird dessen Einfluss genauer untersucht.

Bei allen Reaktionstemperaturen ist die limitierende Elementarreaktion die Startreaktion (5.1). Durch die thermische Zersetzung von Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Reaktion (5.17)) wird bei allen Temperaturen die OH-Bildung begünstigt.



Bei allen Temperaturen ist die Initiationsreaktion für die Bildung von Radikalen die Reaktion von CH<sub>4</sub> mit O<sub>2</sub> (Reaktion (5.18)).



Anschließend reagieren die HO<sub>2</sub>-Radikale bei mittleren Temperaturen zu Wasserstoffperoxid (Reaktion (5.19)).



Die Reaktion (5.1) ist bei 697 K aufgrund der niedrigen Reaktionstemperatur der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt. Das bedeutet, dass die Mindesttemperatur erreicht werden muss, damit CH<sub>4</sub> effektiv umgesetzt werden kann und zugleich die benötigten Radikale zur Verfügung gestellt werden. Dagaut et al. [161] untersuchten die Methanoxidation in einem Rührkessel-Reaktor zwischen 900 K bis 1300 K und 1 bar bis 10,1 bar. Die Sensitivitätsanalyse in [161] zeigt ebenfalls, dass die Reaktion (5.1) besonders wichtig für den Methanumsatz ist. Des Weiteren geben Dagaut et al. an, dass der Methanumsatz über die Reaktion (5.1) bei allen Reaktionsbedingungen dominiert. Diese Erkenntnis kann auch aus den Reaktionsflussanalysen in Abbildung 5.10 gewonnen werden.

Weiterhin spielen die Reaktionen (5.5) und (5.6) eine wichtige Rolle, da über die Reaktion (5.5) CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H gebildet wird, was über die Reaktion (5.6) wiederum das OH-Radikal bildet. Bei 751 K ist die Reaktion (5.17) sehr sensitiv was den Gesamtvorgang betrifft, da hier gleich zwei OH-Radikale gebildet werden, die über die Startreaktion (5.1) verbraucht werden. Für 863 K werden ähnliche Beobachtungen wie für 751 K gemacht, jedoch wird hierbei der Gesamtvorgang hauptsächlich über die Reaktion (5.1) bestimmt. Die Untersuchungen von Rasmussen et al. [65] zeigen, dass bei relativ niedrigen Reaktionstemperaturen die verfügbaren reaktiven Radikale OH und H durch die Umsetzung der Spezies HO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> limitiert sind. Als

möglichen Grund geben Rasmussen et al. die Anwesenheit von CO, H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> an, die mit HO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reagieren. Die Sensitivitätsanalyse in der Abbildung 5.12 zeigt, dass der Hauptbildungsweg von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> über die Selbstrekombination von HO<sub>2</sub> erfolgt (Reaktion (5.19)). Die Reaktion (5.19) spielt insbesondere bei 697 K und 751 K eine Rolle.

Die detaillierte Analyse der Reaktionskinetik anhand von Experiment A zeigt, dass sowohl die Bildung als auch der Verbrauch der OH-Radikale eine entscheidende Rolle bei der Methanoxidation spielen. Additive, die die OH-Konzentration im Reaktionsgemisch beeinflussen, werden daher einen besonders großen Einfluss haben. Die Additiv-Wirkung wird im nächsten Abschnitt erläutert.

## 5.4 Einfluss der Additive

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Additive Ethan, Propen (beide Reaktor\_1) und DME (Reaktor\_2) auf die Methanoxidation genauer analysiert.

### 5.4.1 Effekt von C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> auf die CH<sub>4</sub>-Oxidation

In diesem Abschnitt werden die Experimente B und C mit Ethan als Additiv näher untersucht, um den Einfluss des Additivs auf den Ablauf der Reaktion zu analysieren. Hierzu wurde ein Teil des Ar-Volumenstroms durch einen C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Volumenstrom ersetzt. Dem Eduktgasstrom im Experiment B wurde 1,07 Mol% (3 sccm) und im Experiment C 1,79 Mol% (5 sccm) Ethan beigemischt (s. Tabelle 5.1). In der Abbildung 5.13 sind die Reaktionsflussanalysen für das Experiment C unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153] bei 751 K (links) und bei 863 K (rechts) dargestellt. Bei 751 K erreicht die CH<sub>3</sub>OH-Konzentration ihr Maximum und bei 863 K beträgt der Ethanumsatz  $U_{\text{C}_2\text{H}_6} \approx 50\%$  (s. Kapitel 5.2.2). Die Reaktionsflussanalysen wurden bei einem Methanumsatz von  $U_{\text{CH}_4} = 50\%$  erstellt. Da die Reaktionsflussanalysen für die Experimente B und C kaum Unterschiede aufzeigten, beschränkt sich Abbildung 5.13 auf die Analyse für Experiment C.

Bei 751 K setzt sich die Reaktionsflussanalyse aus zwei voneinander getrennt ablaufenden Pfaden in der C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Chemie zusammen. Hierbei ist der Reaktionspfad bezüglich der C<sub>1</sub>-Chemie identisch mit dem Reaktionspfad für Experiment A bei 751 K (s. Abbildung 5.10). Die C<sub>2</sub>-Chemie startet mit der H-Abspaltung von

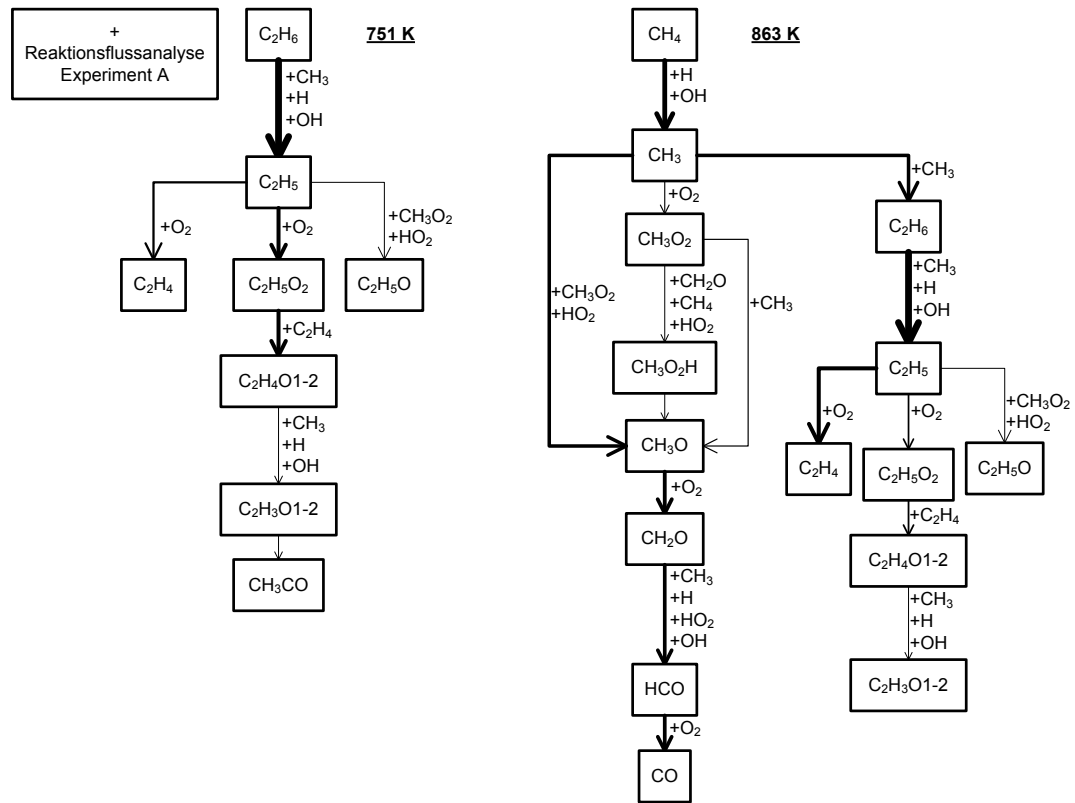
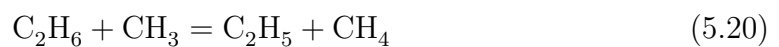
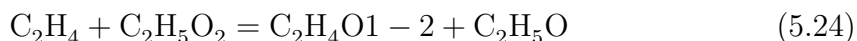


Abb. 5.13: Reaktionsflussanalysen für das Experiment C mit  $\text{C}_2\text{H}_6$  als Additiv bei 751 K (links) und bei 863 K (rechts), unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153]. Bei 751 K erreicht die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration ein Maximum und bei 863 K beträgt der Ethanumsatz  $U_{\text{C}_2\text{H}_6} \approx 50\%$ . Die Erstellung der Reaktionsflussanalysen erfolgte bei der Hälfte der maximal umgesetzten Methanmenge bei der jeweiligen Reaktionstemperatur. Bei 751 K setzt sich die Reaktionsflussanalyse aus der Reaktionsflussanalyse aus Abbildung 5.10 bei 751 K zusammen.

Ethan, ausgelöst durch die Radikale  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$  und  $\text{OH}$  (s. Reaktionen (5.20) bis (5.22)). Hierbei wird etwa 50 % des Ethans über die Reaktion (5.22) mit dem  $\text{OH}$ -Radikal umgesetzt. Anschließend wird über die Reaktion (5.16)  $\text{C}_2\text{H}_4$  gebildet. Der Hauptpfad verläuft jedoch über die Reaktion (5.23) zu  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$  und weiter zu Oxiran ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} - 2$ ) (Reaktion (5.24)). Im weiteren Verlauf erfolgt die Bildung von Acetyl-Radikalen ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ).





Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 863 K wird Ethan nicht nur verbraucht, sondern auch über die Selbstrekombination des  $\text{CH}_3$ -Radikals (Reaktion (5.15)) gebildet. Dadurch ist die  $\text{C}_2$ -Chemie, im Gegensatz zu der Reaktionsflussanalyse bei 751 K, direkt mit der  $\text{C}_1$ -Chemie verbunden. Des Weiteren zeigt die  $\text{C}_1$ -Chemie bei 863 K ähnliche Reaktionspfade wie im Experiment A bei 697 K (s. Abbildung 5.10). Die wesentlichen Unterschiede sind, dass das Methoxy-Radikal ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) überwiegend über die Reaktionen (5.3) und (5.25) gebildet wird und der Hauptreaktionspfad bei CO endet. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der hohen CO-Konzentration in den experimentellen Ergebnissen in der Abbildung 5.3.



Ferner wird aufgrund der hohen Reaktionstemperatur kein Methanol gebildet. In den Experimenten B und C ist die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration bei 863 K auch sehr gering.

Das Reaktionsnetzwerk der  $\text{C}_2$ -Chemie bei 863 K ist identisch mit dem Reaktionsnetzwerk bei 751 K. Auffällig ist jedoch, dass der Hauptreaktionspfad bei  $\text{C}_2\text{H}_4$  endet und die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  über die Reaktion (5.16) begünstigt wird. Die experimentellen Daten zeigen bei 863 K ebenfalls einen deutlichen Anstieg bei der  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Konzentration. Die Reaktionsflussanalyse in Abbildung 5.13 bei 863 K zeigt, dass die Reaktionen (5.16) und (5.23) in Konkurrenz zueinander stehen und von der Reaktionstemperatur abhängen [61]. Die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$  über die Reaktion (5.23) wird bei hohem Druck und niedriger Temperatur ( $< 750\text{ K}$ ) und die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  über die druckunabhängige Reaktion (5.16) bei hoher Temperatur begünstigt [162].

Wie im Experiment A ist das OH-Radikal an den Startreaktionen mit  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  maßgeblich beteiligt. In der Abbildung 5.14 ist die Sensitivitätsanalyse für das Experiment C mit dem Mechanismus von Burke et al. [153] dargestellt. Auch hier wird der Einfluss des OH-Radikals auf die wichtigsten Elementarreaktionen bei 751 K (grüne Balken), 808 K (rote Balken) und 863 K (blaue Balken) untersucht. Wie im Experiment A ist die Reaktion (5.17), die Bildung der OH-Radikale über  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sehr sensitiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Mit steigender Reaktionstemperatur



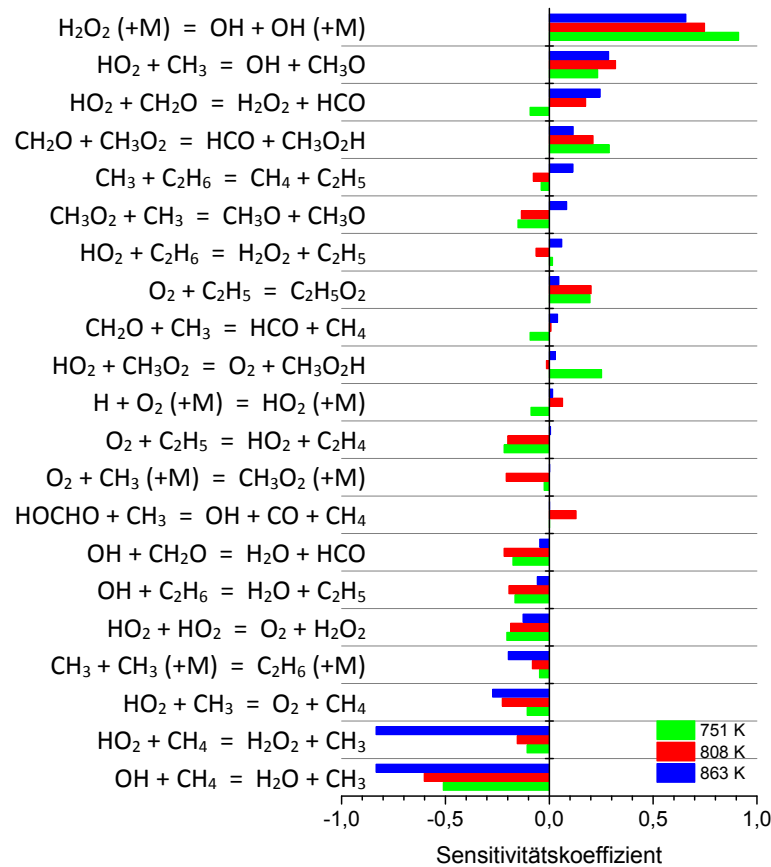


Abb. 5.14: Sensitivität des OH-Radikals auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment C bei 751 K (grüne Balken), 808 K (rote Balken) und 863 K (blaue Balken), unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153].

sinkt die Sensitivität der Reaktion (5.17). Nach Kappel et al. [163] wird bei der Reaktion (5.17) die OH-Bildung durch niedrige Drücke und Temperaturen begünstigt. Diese Temperaturabhängigkeit wird in der Sensitivitätsanalyse wiedergegeben. Des Weiteren ist die Startreaktion (5.1) des Methans mit dem OH-Radikal der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt im Reaktionsnetzwerk für die  $\text{CH}_4$ -Oxidation. Auffällig hier ist, dass die Sensitivität mit steigender Reaktionstemperatur zunimmt und die Reaktion (5.1) gehemmt wird. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass die Bereitstellung der OH-Radikale durch die Reaktion (5.17) bevorzugt bei niedrigen Temperaturen abläuft. Das bedeutet, dass bei hohen Temperaturen der Startreaktion (5.1) nicht genug OH-Radikale als Reaktionspartner zur Verfügung stehen. Die

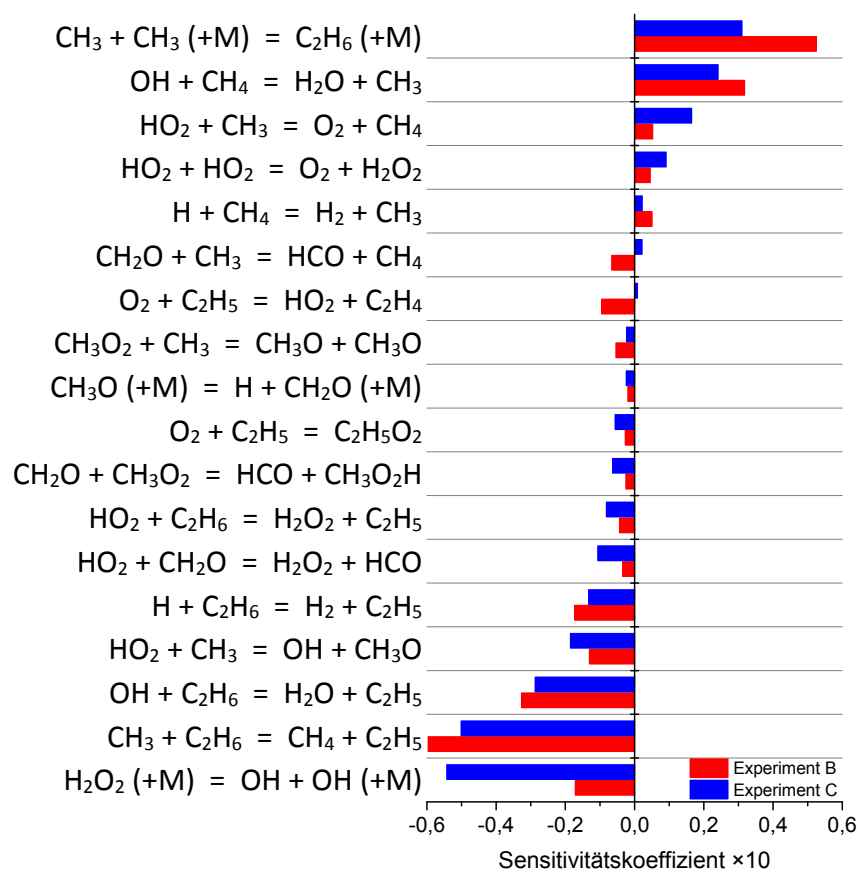
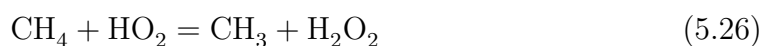


Abb. 5.15: Sensitivität des Additivs  $\text{C}_2\text{H}_6$  auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment B und C bei 863 K, Experiment B (rote Balken) und Experiment C (blaue Balken), unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153].

Reaktion (5.26) in der Abbildung 5.14, jedoch nur bei 863 K, zeigt ebenfalls eine hohe Sensitivität. In diesem Fall spielt die Bildung des wichtigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Moleküls eine Rolle.



In der Reaktionsflussanalyse bei 863 K wird die Reaktion (5.26) nicht berücksichtigt, da nur 6 % des Methans über die Reaktion (5.26) umgesetzt wird. Ferner spielt bei der Sensitivitätsanalyse die Startreaktion des Ethans mit dem OH-Radikal (Reaktion (5.22)) keine entscheidende Rolle.

Der Einfluss von verschiedenen  $\text{C}_2\text{H}_6$ -Konzentrationen im Reaktionsgemisch auf

die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen ist in der Abbildung 5.15 dargestellt. Hierbei wurde die Sensitivitätsanalyse bei 863 K für die Experimente B und C unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153] durchgeführt.

In beiden Experimenten B und C werden die Selbstrekombination der  $\text{CH}_3$ -Radikale zu  $\text{C}_2\text{H}_6$  (Reaktion (5.15)) und die Startreaktion des Methans mit dem OH-Radikal (Reaktion (5.1)) durch den Ethanzusatz begünstigt. Ferner kann die Bildung von OH über die Reaktion (5.17) als limitierender Teilschritt identifiziert werden. Die Reaktion (5.17) ist der wichtigste Lieferant für das OH-Radikal, das sowohl für Methan als auch für Ethan für die Startreaktion benötigt wird. Des Weiteren sind die Startreaktionen (5.20) und (5.22) des Ethans die geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritte, in denen die wichtigen Radikale wie  $\text{CH}_3$  und OH konsumiert werden.

Die Reaktionsflussanalysen zeigen, dass die Ethanzugabe in das Reaktionsgemisch nur die  $\text{C}_2$ -Chemie beeinflusst. In der  $\text{C}_1$ -Chemie gibt es keine signifikanten Veränderungen. Die Untersuchungen von Rasmussen et al. [61] mit 10 % Ethan als Brennstoff zeigen ebenfalls ähnliche Ergebnisse. Ferner erfolgt die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  bevorzugt bei höheren Reaktionstemperaturen über die Oxidation des  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Radikals [32]. Eine Erhöhung der  $\text{C}_2\text{H}_6$ -Konzentration limitiert zunehmend die wichtige Reaktion (5.17) zur OH-Bildung über  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 5.4.2 Effekt von $\text{C}_3\text{H}_6$ auf die $\text{CH}_4$ -Oxidation

Das Experiment (Experimente/Simulationen D und E) mit Propen als Additiv wurde im Kapitel 5.2.3 erläutert. In diesem Abschnitt wird der Einfluss von Propen im Detail analysiert. Der molare Propenanteil in der Reaktionsmischung betrug im Experiment D 1,07 % (3 sccm) und im Experiment E 1,79 % (5 sccm), siehe Tabelle 5.1. Die Abbildung 5.16 zeigt die Reaktionsflussanalysen für das Experiment E unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153] bei 751 K (links) und 808 K (rechts). Wie im Experiment C erreicht die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration bei 751 K ihr Maximum. Bei 808 K beträgt der Propenumsatz  $U_{\text{C}_3\text{H}_6} \approx 25\%$ . Da die Reaktionsflussanalyse bei 808 K in der  $\text{C}_1$ -Chemie keine wesentlichen Unterschiede zu der Reaktionsflussanalyse bei 751 K zeigte, wird in der Darstellung zur besseren Übersichtlichkeit darauf verzichtet.

Propen wird in großem Ausmaß in der Erdgasverarbeitung hergestellt und ist in

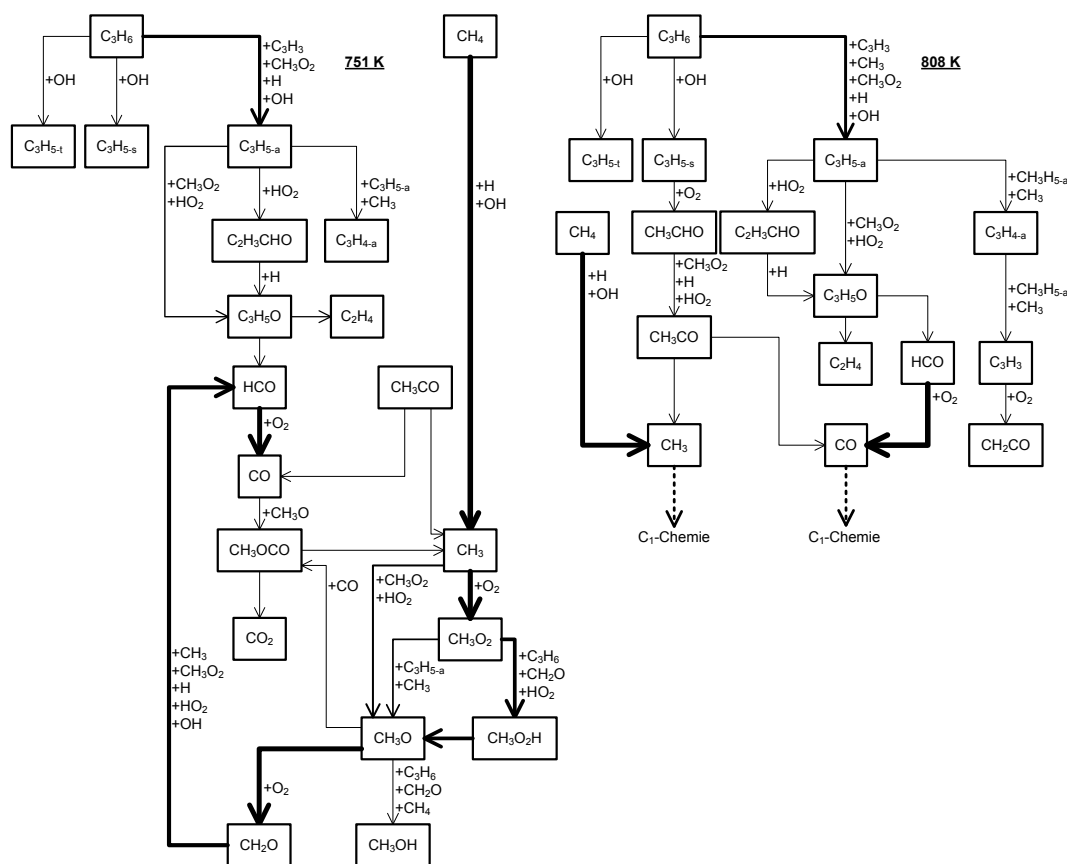
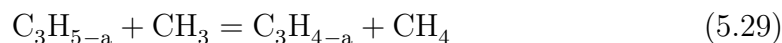
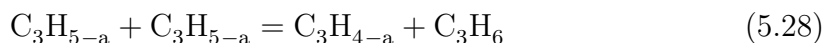
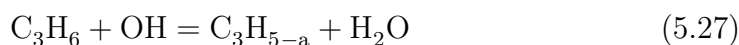


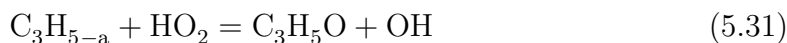
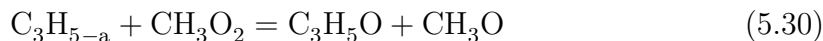
Abb. 5.16: Reaktionsflussanalysen für das Experiment E mit  $C_3H_6$  als Additiv bei 751 K (links) und bei 808 K (rechts), unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153]. Bei 751K erreicht die  $CH_3OH$ -Konzentration ihr Maximum und bei 808 K beträgt der Propenumsatz  $U_{C_3H_6} \approx 25\%$ . Zur besseren Übersicht bei 808 K wurde auf die  $C_1$ -Chemie verzichtet, da die Reaktionsflussanalysen bei 751 K und 808 K keine wesentlichen Unterschiede zeigten. Die Erstellung der Reaktionsflussanalysen erfolgte bei der Hälfte der maximal umgesetzten Methanmenge bei der jeweiligen Reaktionstemperatur.

der chemischen Industrie ein wichtiger Einsatzstoff zur Herstellung vieler Grundchemikalien. Die typischen Reaktionen, die Propen als ungesättigter Kohlenwasserstoff in der homologen Reihe der Alkene zeigt, sind unter anderem Additionen, Polymerisationen und Arylierungen. Darüber hinaus kann es durch H-Abspaltung von  $C_3$ -Gerüst unterschiedliche Molekülstrukturen bilden. Dabei ist das Wasserstoffatom unterschiedlich stark am Kohlenstoffatom gebunden [164]. Die Methylseitige H-Abspaltung ( $CH_2=CH-CH_2\cdots H$ ) ist mit  $C_3H_{5-a}$  (Allylstellung), die H-Abspaltung am äußeren Kohlenstoffatom mit der Doppelbindung ( $H\cdots CH=CH-CH_3$ ) mit  $C_3H_{5-s}$  (Vinylstellung, Propen-1-yl) und die H-Abspaltung am mittleren Kohlenstoffatom ( $CH_2=C\cdots H-CH_3$ ) ist  $C_3H_{5-t}$  (Vinylstellung, Propen-2-yl) gekennzeichnet [101].

Durch die niedrige Bindungsdissoziationsenergie der C–H-Bindung in der Allylstellung ( $D_{\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdots\text{H}}^{298} = 363\text{kJ/mol}$ ,  $D_{\text{H}\cdots\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3}^{298} = 460\text{kJ/mol}$ ,  $D_{\text{CH}_2=\text{C}\cdots\text{H}-\text{CH}_3}^{298} = 445\text{kJ/mol}$  [165]) dominiert das Molekül  $\text{C}_3\text{H}_{5-\text{a}}$  nach der Reaktion (5.27). Bei 751 K wird etwa 70 % des umgesetzten Propens zu  $\text{C}_3\text{H}_{5-\text{a}}$  umgesetzt. Im Weiteren Verlauf kann das  $\text{C}_3\text{H}_{5-\text{a}}$ -Molekül über Radikal-Radikal Rekombination mit sich selbst (Reaktion (5.28)) oder mit  $\text{CH}_3$  über die Kettenabbruchreaktion (5.29) zu  $\text{C}_3\text{H}_{4-\text{a}}$  reagieren. Letztere führt zu einer Hemmung der Reaktivität [101].



Parallel dazu kann  $\text{C}_3\text{H}_{5-\text{a}}$  via  $\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}$  zu  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$  oder über die Reaktionen (5.30) und (5.31) zu  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$  reagieren. Die beiden Reaktionen (5.30) und (5.31) sind wichtige Teilschritte, da hierbei schon wichtige Radikale wie  $\text{CH}_3\text{O}$  und  $\text{OH}$  für die  $\text{C}_1$ -Chemie zur Verfügung gestellt werden.



Eine Verknüpfung mit der  $\text{C}_2$ - und der  $\text{C}_1$ -Chemie erfolgt durch die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{HCO}$  über die Reaktion (5.32).



Da eine detaillierte Analyse der  $\text{C}_1$ -Chemie bereits im Kapitel 5.3 erfolgte, wird hier nur auf die wesentlichen Unterschiede eingegangen. Der Hauptreaktionspfad in der  $\text{C}_1$ -Chemie endet bei  $\text{CO}$ . Dies ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten in der Abbildung 5.5. Ein weiteres Merkmal ist, dass in der  $\text{C}_1$ -Chemie  $\text{C}_3$ -Spezies als Reaktionspartner involviert sind. Ein Beispiel hierfür ist die Bildung von Methanol. Neben den Reaktionen (5.7) und (5.8) erfolgt etwa 33 % der Methanolbildung über die Reaktion (5.33). Ferner wird durch hohe  $\text{C}_3\text{H}_{5-\text{a}}$ - und

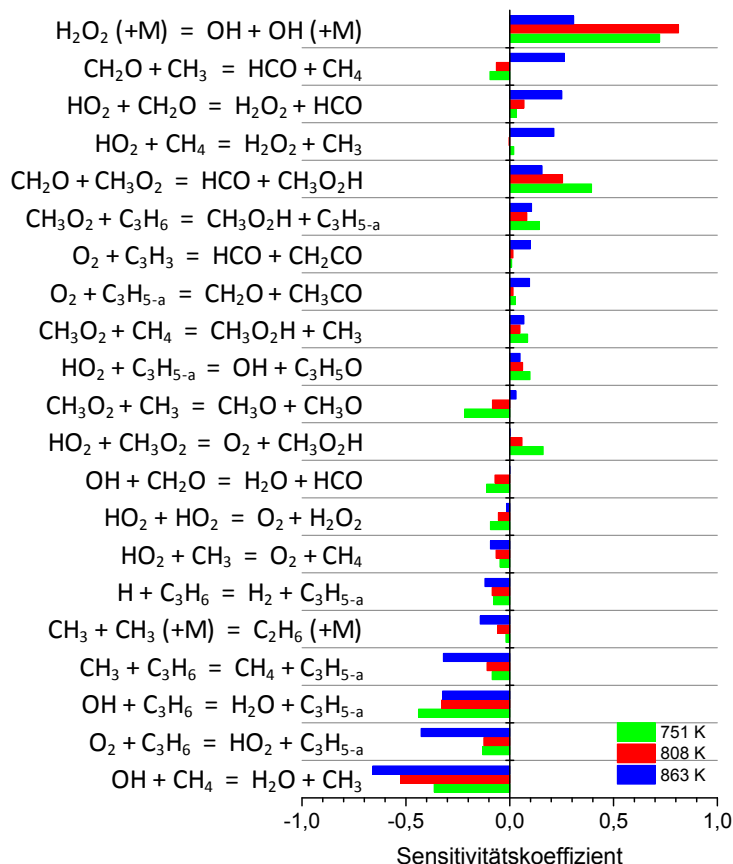


Abb. 5.17: Sensitivität des OH-Radikals auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment E bei 751 K (grüne Balken), 808 K (rote Balken) und 863 K (blaue Balken), unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153].

$\text{C}_3\text{H}_6$ -Konzentrationen die Bildung vom wichtigen  $\text{CH}_3\text{O}$ -Radikal begünstigt.



Bei 808 K entsprechen die Reaktionspfade in der  $\text{C}_3$ -Chemie denen bei 751 K. Aufgrund der höheren Reaktionstemperatur ist nun jedoch die Bindungsdissoziationsenergie an einer weiteren C–H-Bindung überwunden. Folglich reagiert neben  $\text{C}_3\text{H}_5\text{-a}$  nun auch  $\text{C}_3\text{H}_5\text{-s}$  über die Reaktion (5.34). Das  $\text{CH}_3\text{CHO}$ -Radikal reagiert über  $\text{CH}_3\text{CO}$  direkt zu  $\text{CH}_3$  und  $\text{CO}$  (Reaktion (5.35)). Dadurch endet der Reaktions-

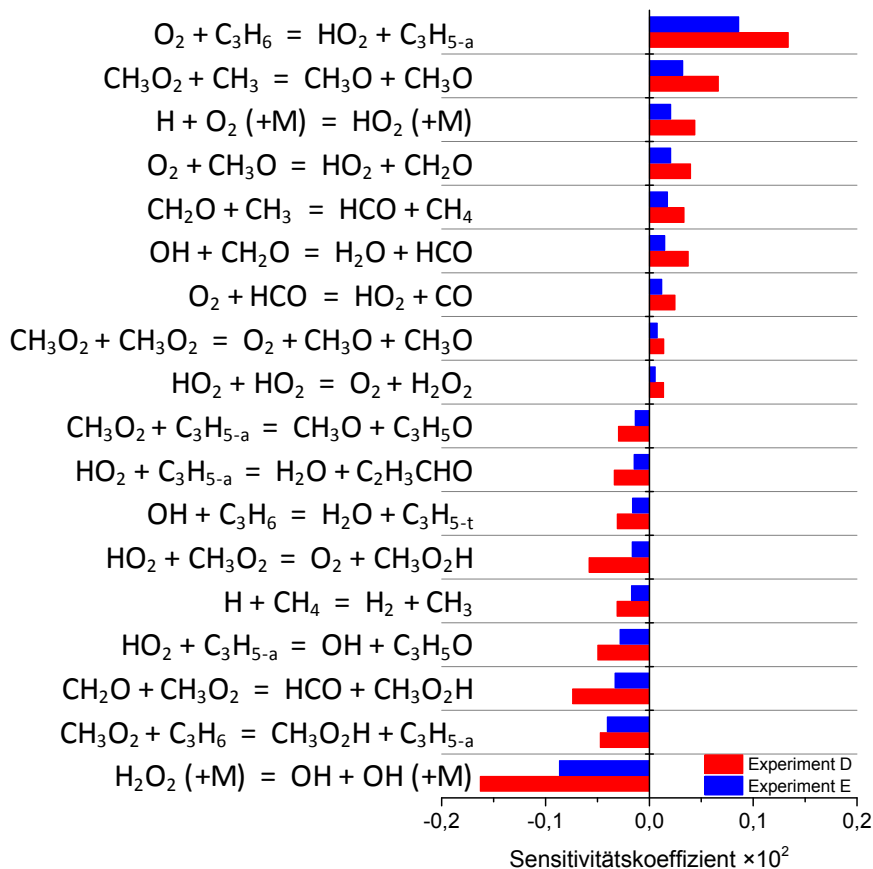
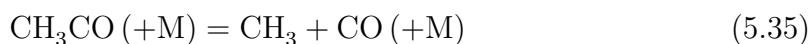
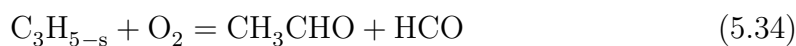


Abb. 5.18: Sensitivität des Additivs  $C_3H_6$  auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment D und E bei 751 K, Experiment D (rote Balken) und Experiment E (blaue Balken), unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153].

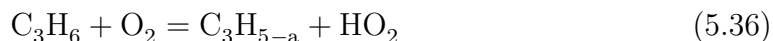
pfad über  $C_3H_{5-s}$  vollständig in der  $C_1$ -Chemie.



Sowohl die H-Abspaltung von Methan als auch von Propen erfolgt größtenteils durch das OH-Radikal. Die Umsetzung des Propens zu  $C_3H_{5-a}$  erfolgt zu 31 % durch das OH-Radikal. Bei  $C_3H_{5-s}$  und  $C_3H_{5-t}$  werden sogar 90 % des Propenumsatzes durch das OH-Radikal vermittelt. Der Methanumsatz über die Reaktion 5.1 erfolgt zu 75 % über das OH-Radikal. In der Abbildung 5.17 ist die Sensitivitätsanalyse für die wichtigsten Elementarreaktionen unter Berücksichtigung des Einflusses der OH-

Radikale auf die Reaktionsgeschwindigkeiten im Experiment E bei 751 K (grüne Balken), 808 K (rote Balken) und 863 K (blaue Balken) unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153] dargestellt.

Wie im Experiment C mit Ethan als Additiv ist die Reaktion (5.17) im Experiment E sehr sensitiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Durch die thermische Zersetzung des Wasserstoffperoxids werden zwei OH-Radikale gebildet. Insbesondere bei den niedrigen Reaktionstemperaturen ist der Einfluss am größten, da die Reaktion (5.17) bevorzugt bei niedrigen Temperaturen abläuft. Der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist die Startreaktion des Methans mit dem OH-Radikal (Reaktion (5.1)). Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt auch die Sensitivität der Reaktion (5.1) zu, da die Reaktion (5.17) als OH-Lieferant bevorzugt bei niedrigen Reaktionstemperaturen abläuft. Des Weiteren beeinflusst die Reaktion (5.36) bei 863 K das Reaktionsnetzwerk.



Nach der Reaktionsflussanalyse bei 863 K reagiert nur 3 % des Propens über die Reaktion (5.36). Unterhalb dieser Reaktionstemperatur ist der Einfluss sehr gering, da der Propenumsatz über die Reaktion (5.36) erst ab 900 K deutlich startet [101, 166]. Die Reaktion von Propen mit dem OH-Radikal (Reaktion (5.27)) ist bei allen Temperaturen nahezu gleich sensitiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit und bei 751 K der limitierende Teilschritt. Bei niedrigen Temperaturen wird überwiegend Propen umgesetzt.

Die Abbildung 5.18 zeigt die Sensitivitätsanalyse für die wichtigsten Elementarreaktionen unter Berücksichtigung des Einflusses von  $\text{C}_3\text{H}_6$  auf die Reaktionen in den Experimenten D und E bei 751 K unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153]. Die Reaktion (5.36) ist sehr sensitiv, sie spielt jedoch in diesem Temperaturbereich eine untergeordnete Rolle. Der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist in beiden Experimenten D und E die Reaktion (5.17), da hier das wichtige OH-Radikal gebildet wird.

Im Gegensatz zu den Experimenten mit Ethan als Additiv (B und C) zeigen die Reaktionspfade mit Propen schon bei 751 K eine Verknüpfung mit der  $\text{C}_1$ -Chemie. Entsprechend werden dadurch auch die Ausbeuten der wichtigen Produkte erhöht (s. Abbildung 5.4 und 5.5). Ein weiterer Vorteil ist zudem, dass die  $\text{C}_3$ -Spezies in der



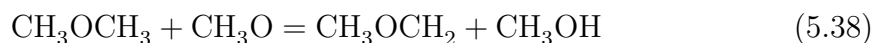
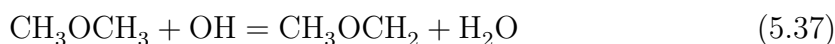
C<sub>1</sub>-Chemie als Reaktionspartner zur Verfügung stehen und sich somit neue Reaktionspfade ergeben. Ferner wird dadurch die Konzentration der reaktiven Radikale erhöht. Wie im Experiment mit Ethan als Additiv, spielt das OH-Radikal eine entscheidende Rolle bei der Umsetzung der Brennstoffe.

### 5.4.3 Effekt von DME auf die CH<sub>4</sub>-Oxidation

Die hohe Reaktivität von DME macht ihn zu einem attraktiven Brennstoff. Durch niedrige Zündtemperaturen und kurze Zündverzugszeiten [75] wird zudem die Schadstoffbildung unterdrückt [89, 90, 167]. Außerdem wird die Rußbildung durch die Abwesenheit einer C–C-Bindung unterdrückt [88]. Der DME-Zusatz in das Reaktionsgemisch mit Methan als Brennstoff beschleunigt die Zündung und senkt die Starttemperatur der Reaktionsmischung [94, 168].

Die Experimente mit DME als Additiv wurden im Reaktor\_2 durchgeführt. Die dabei ermittelten experimentellen Daten wurden im Kapitel 5.2.6 bereits mit den Simulationsergebnissen verglichen. In der Abbildung 5.19 ist eine Reaktionsflussanalyse für das Experiment I mit 1,79 Mol% (5 sccm) DME bei 685 K dargestellt, da bei dieser Temperatur die CH<sub>3</sub>OH-Konzentration ein Maximum erreicht. Da die Reaktionsflussanalysen zwischen 685 K und 787 K identische Reaktionspfade zeigen und sich nur in der Gewichtung der einzelnen Reaktionsschritte unterscheiden, wird nur die Reaktionsflussanalyse bei 685 K dargestellt.

Die Abbildung 5.19 zeigt, dass bei 685 K mehr DME als Methan umgesetzt wird. Der DME-Umsatz erfolgt durch H-Abspaltung mit OH, CH<sub>3</sub>O und H. Dabei werden 54 % über die Reaktion (5.37) und 27 % über die Reaktion (5.38) umgesetzt.



Die H-Abspaltung von Methan erfolgt zu 85 % über die Startreaktion (5.1). Im weiteren Verlauf findet eine  $\beta$ -Spaltung (Radikalbildung unter Spaltung der C–C-Bindung, engl.  $\beta$ -scission) des CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>-Radikals zu CH<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>O (s. Reaktion (5.39)) bzw. eine Oxidation über die Reaktion (5.40) statt.



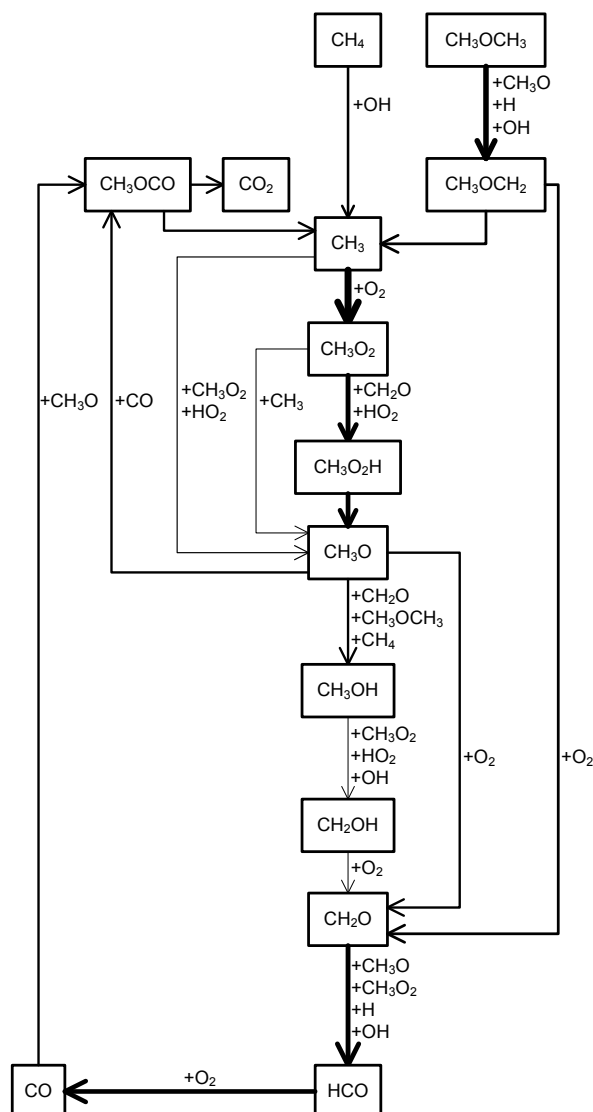
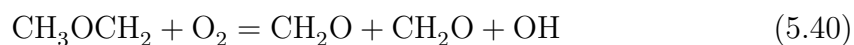


Abb. 5.19: Reaktionsflussanalyse für das Experiment I mit DME als Additiv bei 685 K, unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153]. Bei 685 K erreicht die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration ihr Maximum und der DME-Umsatz beträgt  $U_{\text{DME}} \approx 50\%$ . Die Erstellung der Reaktionsflussanalysen erfolgte bei der Hälfte der maximal umgesetzten Methanmenge bei der jeweiligen Reaktionstemperatur.



Die Reaktionen (5.39) und (5.40) sind wichtige Radikal-Lieferanten im Reaktionsnetzwerk und laufen bevorzugt bei niedrigen Reaktionstemperaturen ab [169].

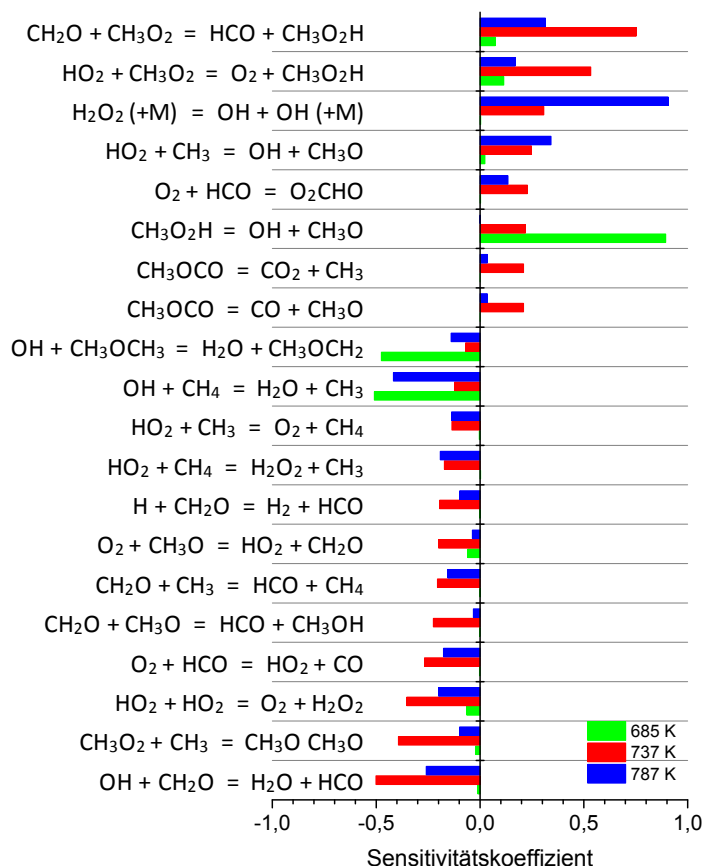


Abb. 5.20: Sensitivität des OH-Radikals auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment I bei 685 K (grüne Balken), 737 K (rote Balken) und 787 K (blaue Balken), unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153].

Dadurch stehen bereits bei relativ niedrigen Reaktionstemperaturen reaktive Reaktionspartner zur Verfügung. Die Reaktion (5.40) läuft in zwei Schritten ab. Im ersten Schritt wird durch Sauerstoffanlagerung das Methoxy-Methylperoxy-Radikal ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$ ) gebildet, welches im zweiten Schritt zu  $\text{CH}_2\text{O}$  und OH zerfällt [169, 170].

Der Reaktionspfad über das  $\text{CH}_3$ -Radikal entspricht nahezu dem Reaktionspfad im Experiment A mit purem Methan bei 751 K (Abbildung 5.10). Die wesentlichen Unterschiede sind, dass der Formaldehyd überwiegend über die Reaktion (5.40) gebildet wird und die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Bildung, zusätzlich zu den Reaktionen (5.7) und (5.8), zu 31 % über die Reaktion (5.38) erfolgt.

Die Abbildung 5.20 zeigt die Sensitivitätsanalyse für die wichtigsten Elementarreaktionen unter Berücksichtigung des Einflusses der OH-Radikale auf die Reaktionen im Experiment I bei 685 K (grüne Balken), 737 K (rote Balken) und 787 K (blaue Balken) unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153]. Bei 685 K wird die Reaktion durch den unimolekularen Zerfall des  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ -Radikals zu  $\text{CH}_3\text{O}$  und OH (s. Reaktion (5.6)) begünstigt. Die Spezies  $\text{CH}_3\text{O}$  und OH sind wichtige Radikale im Reaktionsnetzwerk. Wie in den Experimenten mit Ethan und Propen als Additiven, sind die geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritte die Startreaktionen (5.1) und (5.37). Bei 737 K wird die Reaktion durch die Bildung des  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ -Radikals über die Reaktion (5.4) begünstigt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Reaktion (5.12), die das OH-Radikal als Konkurrenzreaktion zu den Startreaktionen verbraucht. Durch eine weitere Temperaturerhöhung auf 787 K steigen die Reaktivitäten der Startreaktionen und zugleich auch der Verbrauch an OH-Radikalen. Folglich werden durch die Bildung von zwei OH-Radikalen über die Elementarreaktion (5.17) die Reaktionen begünstigt. Im Gegensatz dazu werden durch die OH konsumierenden Reaktionen (5.1) und (5.12) sowie durch die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (s. Reaktion (5.19)) die Reaktionen gehemmt.

Die Sensitivitätsanalyse in der Abbildung 5.20 zeigt, dass es in der Reaktionsführung von Experiment I eine Verlagerung gibt. Während die Reaktion (5.17) bei 685 K nahezu keine Rolle spielt, ist sie bei 787 K sehr sensitiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Auch die Startreaktion (5.1) des Methans ist bei 685 K und 787 K sehr sensitiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Durch die hohe Reaktionsfreudigkeit des DME werden Radikale bereits bei niedrigen Reaktionstemperaturen über das  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ -Radikal gebildet. Dadurch läuft der Hauptreaktionspfad überwiegend über DME. Der Wendepunkt scheint nahe an 737 K zu liegen. Bei 787 K kommen die gewöhnlichen Elementarreaktionen, die die Reaktion, ähnlich wie in den Experimenten C und E, beeinflussen, zum Vorschein. Hierbei verlagert sich der Hauptreaktionspfad immer mehr in Richtung  $\text{CH}_4$ .

In der Abbildung 5.21 ist die Sensitivitätsanalyse für die wichtigsten Elementarreaktionen unter Berücksichtigung des Einflusses von DME auf die Experimente H und I dargestellt. Die Analyse wurde mit Hilfe des Mechanismus von Burke et al. [153] durchgeführt. Wie in der Reaktionsflussanalyse (s. Abbildung 5.19) bereits gezeigt, begünstigt DME die H-Abspaltung von Methan über die Radikale OH und  $\text{HO}_2$  über die Reaktionen (5.1) und (5.26). Dieser Effekt nimmt mit steigen-

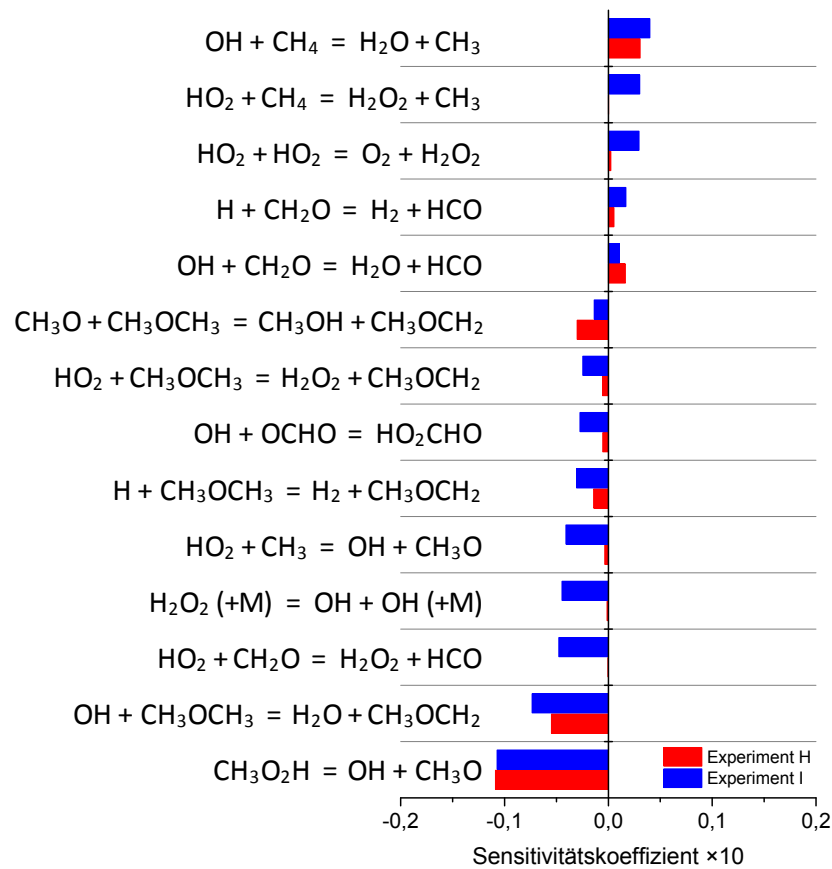


Abb. 5.21: Sensitivität des Additivs DME auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment H und I bei 685 K, Experiment H (rote Balken) und Experiment I (blaue Balken), unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153].

der DME-Konzentration in der Reaktionsmischung zu. Im Gegensatz dazu wirkt die Reaktion (5.6) geschwindigkeitsbestimmend, da diese das für die Startreaktion des DME (s. Reaktion (5.37)) benötigte OH-Radikal bildet.

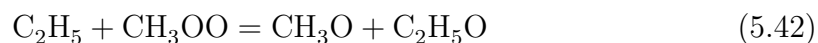
Der DME-Zusatz führt insgesamt zu einer erhöhten Reaktivität in der Reaktionsmischung. Insbesondere durch die Zersetzung des  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ -Radikals werden wichtige Radikale gebildet, die über den  $\text{CH}_4$ -Reaktionspfad konsumiert werden. Des Weiteren spielt  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine wichtige Rolle. Bei niedrigen Reaktionstemperaturen wirkt  $\text{H}_2\text{O}_2$  als eine Art Indikator für die H-Abspaltung vom Brennstoff. Folglich ist die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei niedrigen Reaktionstemperaturen und insbesondere bei hohen Drücken ein Indikator für die Reaktivität des Reaktionsnetzwerkes [171].

## 5.5 Hauptreaktionspfade bei der C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Oxidation

In diesem Abschnitt wird die Reaktionskinetik der C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Oxidation mit Hilfe von Reaktionsflussanalysen untersucht. Die experimentell und simulativ ermittelten Konzentrationsprofile für die Versuchsreihe F wurden bereits im Kapitel 5.2.4 beschrieben und erläutert. Die Reaktionskinetik wird unter Verwendung des Mechanismus von Rasmussen et al. [37] untersucht, da der Mechanismus insbesondere die C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Oxidation umfasst und auch bei hohen Drücken anhand von Strömungsrohrreaktor-Experimenten validiert wurde.

Die Abbildung 5.22 zeigt die Reaktionsflussanalysen für das Experiment F bei 751 K (links) und 808 K (rechts) unter Verwendung des Mechanismus von Rasmussen et al. [37]. Bei 751 K erreicht die CH<sub>3</sub>OH-Konzentration ihr Maximum und bei 808 K beträgt der Ethanumsatz  $U_{\text{C}_2\text{H}_6} \approx 25\%$ . Wie im Experiment A auch startet die Reaktion mit der H-Abspaltung von Ethan durch die Radikale OH und H (s. Reaktion (5.21) und (5.22)). Etwa 70 % werden über die Reaktion (5.22) mit dem OH-Radikal umgesetzt. Die Oxidation des C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> hängt bei niedrigen und mittleren Reaktionstemperaturen sehr stark von der H-Abspaltung durch das OH-Radikal ab [172].

Während bei 751 K C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> durch H-Anlagerung verbraucht wird, wird bei 808 K durch H-Abspaltung von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> Ethen gebildet. Übereinstimmend werden bei beiden Reaktionstemperaturen die Oxidation von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> zu C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O über die Reaktionen (5.41), (5.42) und (5.43) als Hauptreaktionspfad angegeben.



Im weiteren Verlauf zerfällt das C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-Radikal durch  $\beta$ -Spaltung zu CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>CHO. Über das Methyl-Radikal wird mit verschiedenen Spezies Methan gebildet. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (s. Abbildung 5.6), da ab 751 K die CH<sub>4</sub>-Konzentration deutlich steigt. Bei 751 K erfolgt die CH<sub>3</sub>OH-Bildung wie im Experiment A über das Methoxy-Radikal. Jedoch reagiert das Methoxy-Radikal im Experiment F mit Formaldehyd und Wasserstoff zu Methanol (s. Reaktion (5.7) und (5.44)), während im Experiment A überwiegend

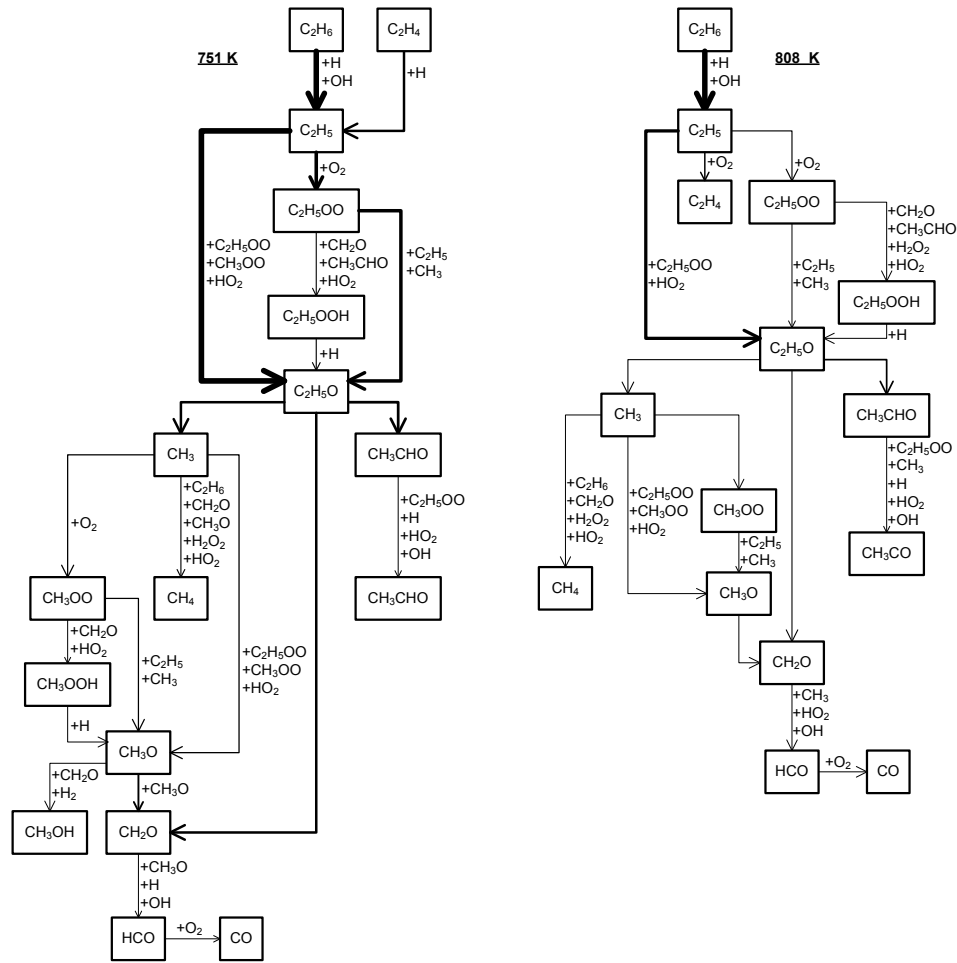
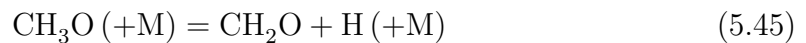
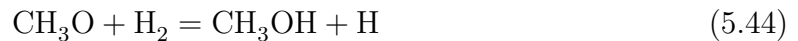


Abb. 5.22: Reaktionsflussanalysen bei der  $C_2H_6$ -Oxidation unter Verwendung des Mechanismus von Rasmussen et al. [37] (Experiment F). Bei 751 K (links) ist die  $CH_3OH$ -Konzentration maximal und bei 808 K (rechts) beträgt der Ethanumsatz  $U_{C_2H_6} \approx 25\%$ . Die Erstellung der Reaktionsflussanalysen erfolgte bei der Hälfte der maximal umgesetzten Ethanmenge bei der jeweiligen Reaktionstemperatur.

Methan als Reaktionspartner dient (s. Reaktion (5.8)). Bei 808 K wird kein Methanol gebildet, hier zerfällt  $CH_3O$  unter H-Abspaltung zu  $CH_2O$ , Reaktion (5.45).



Die Abbildung 5.23 zeigt die Sensitivitätsanalyse bei 751 K (grüne Balken), 808 K (rote Balken) und 863 K (blaue Balken) für die wichtigsten Elementarreaktionen unter Berücksichtigung des Einflusses der OH-Radikale auf die Reaktionen im Experi-

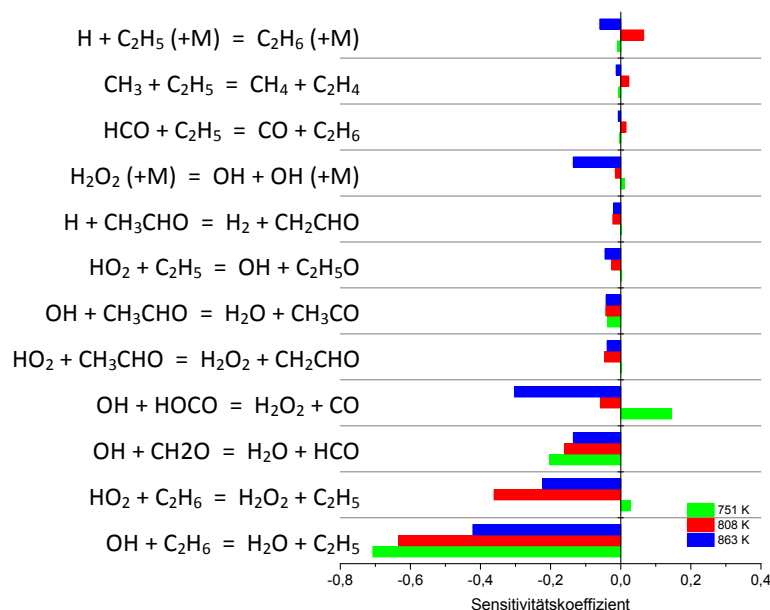
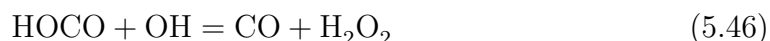


Abb. 5.23: Sensitivität des OH-Radikals auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment F bei 751 K (grüne Balken), 808 K (rote Balken) und 863 K (blaue Balken), unter Verwendung des Mechanismus von Rasmussen et al. [37].

ment F. Die Sensitivitätsanalyse wurde mit Hilfe des Mechanismus von Rasmussen et al. [37] erstellt. Bei allen Reaktionstemperaturen ist die Startreaktion des Ethans mit dem OH-Radikal die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion und gleichzeitig der wichtigste Teilschritt, bei dem  $\text{C}_2\text{H}_6$  umgesetzt wird [173]. Der Einfluss ist bei 751 K am größten und fällt mit steigender Reaktionstemperatur, da die Radikal- und somit die OH-Bildung bei höheren Temperaturen zunimmt. Bei 751 K fördert die Reaktion (5.46) den Reaktionsfortschritt.



Über die Reaktion (5.46) wird zwar ein OH-Radikal verbraucht, jedoch wird dabei das wichtige  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebildet, das wiederum zu zwei OH-Radikalen zerfallen kann. Dieser Effekt wirkt aber mit steigender Reaktionstemperatur in die entgegengesetzte Richtung und hemmt die Reaktion.



## 5.6 Vergleich der Experimente

Im Kapitel 5.2 wurden die experimentellen Daten mit den Simulationsergebnissen verglichen. In diesem Abschnitt werden die Experimente, ebenfalls mit Hilfe des Reaktionsmechanismus von Burke et al. [153], untereinander verglichen.

### 5.6.1 Die Methanolsekktivität

In der Abbildung 5.24 ist die Methanolsekktivität über den Methan- bzw. Ethanumsatz für die Experimente A–I dargestellt. Das Ziel hierbei ist es zu überprüfen, wie gut sich Methan bei den jeweiligen Reaktionsbedingungen und Reaktionsmischungen zu Methanol umsetzen lässt. Angestrebt wird, dass sich Methan möglichst vollständig zu Methanol umsetzen lässt.

In allen Experimenten ist der Sauerstoff die limitierende Komponente. Unter der Annahme, dass das gesamte Methanol aus Methan gebildet und die gesamte Sauerstoffmenge hierfür umgesetzt wird, würde der Methanolanteil im Produktgas  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 7,1 \text{ Mol\%}$  und die Methanolsekktivität  $S_{\text{CH}_3\text{OH}} = 100 \text{ \%}$  betragen. Dieser Idealfall ist jedoch in der Praxis nicht erreichbar (s. Kapitel 2.1.2). Die Ergebnisse der meisten Studien [10, 26, 28–37] in der Literatur liegen außerhalb des kommerziellen Zielbereichs und sind folglich unwirtschaftlich hinsichtlich der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Herstellung. Im Rahmen dieser Studien werden jedoch nur die Methanolausbeuten in die Berechnung der Wirtschaftlichkeit einbezogen. Weitere Nutzgrößen, wie die Bereitstellung von zusätzlicher Energie oder anderen Chemikalien werden nicht berücksichtigt.

Im Experiment A mit reinem Methan ist die Methanolsekktivität am geringsten. Zudem ist das Potential, Methanol zu produzieren, geringer als in den anderen Experimenten, da das Temperaturfenster zur Methanolbildung sehr schmal ist. Die Experimente mit Ethan als Additiv (B und C) zeigen einen ähnlichen Trend und es gibt keine signifikante Änderung der Methanolsekktivität durch Erhöhung der Ethan-Konzentration in der Reaktionsmischung. Im Experiment D mit 1,07 Mol% Propen startet die Methanolbildung bei relativ niedrigen Reaktionstemperaturen bei 6,2 % Methanumsatz. Mit steigender Reaktionstemperatur steigt der Methanumsatz und die Methanolsekktivität fällt. Das Experiment E (1,79 Mol% Propen) erzielt mit 6,8 % Methanolsekktivität bei 5,7 % Methanumsatz den höchsten Wert im Reaktor\_1. Mit purem Ethan (Experiment F) ist die Methanolsekktivität bei niedrigem Kohlenstoffumsatz und relativ niedrigen Temperaturen ebenfalls sehr hoch im Re-

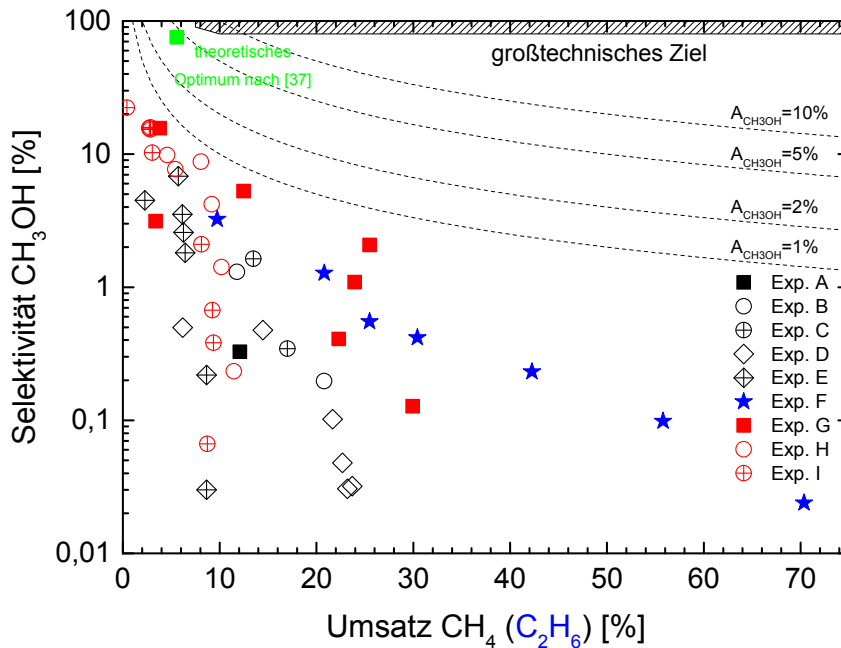


Abb. 5.24: Methanolsekktivität als Funktion des Methanumsatzes bzw. Ethanumsatzes bei den Experimenten A–I. Schwarze und blaue Symbole: Experimente im Reaktor\_1, rote Symbole: Experimente im Reaktor\_2. Volle Symbole: Experimente ohne Additiv, leere Symbole: Experimente mit 1,07 Mol% (3 sccm) Additiv, Symbole mit (+): Experimente mit 1,79 Mol% (5 sccm) Additiv. Grünes Symbol: theoretisch bestimmtes Optimum nach Rasmussen und Glarborg [37] (s. Kapitel 2.1.2). Die schraffierte Fläche kennzeichnet das Gebiet, in dem sich die direkte partielle Oxidation von Methan zu Methanol großtechnisch und wirtschaftlich lohnen würde [56, 57]. Die gestrichelten Linien stellen die Methanolausbeuten  $A_{\text{CH}_3\text{OH}}$  bei 1 %, 2 %, 5 % und 10 % nach der Gleichung  $A_{\text{CH}_3\text{OH}} = S_{\text{CH}_3\text{OH}} U_{\text{CH}_4}$  bzw.  $A_{\text{CH}_3\text{OH}} = S_{\text{CH}_3\text{OH}} U_{\text{C}_2\text{H}_6}$  dar. Abbildung nach [37].

aktor\_1, wobei sie mit steigendem Kohlenstoffumsatz deutlich sinkt.

Die Experimente im Reaktor\_2 zeigen im Vergleich zu den Experimenten im Reaktor\_1 die höchsten Methanolsekktivitäten. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass durch die verbesserte Temperaturverteilung im Reaktor\_2 die Kondensation der Spezies wie  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CH}_3\text{OH}$  vermieden wird. Mit reinem Methan (Experiment G) beträgt die Methanolsekktivität 15,6 % bei 3,8 % Methanumsatz. Der maximale Methanumsatz bei der höchsten Temperatur beträgt 30 %. Die Experimente mit DME als Additiv (H und I) zeigen einen ähnlichen Verlauf. Im Experiment H (1,07 Mol% DME) erreicht die Methanolsekktivität 9,9 % bei 4,6 % Methanumsatz.

Im Experiment I mit 1,79 Mol% DME wird bei 22,4 % die höchste Methanolselektivität erreicht. Der Methanumsatz beträgt hierbei jedoch nur 0,42 %. Sobald DME als Additiv verwendet wird, steigt der Methanumsatz nicht über 11 %, da die limitierende Komponente Sauerstoff durch DME konsumiert wird.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Methanumsatz mit der Reaktionstemperatur steigt, wobei dies auf Kosten der Methanolselektivität geschieht. Allerdings sei nochmals darauf hingewiesen, dass der über die RICS-Methode berechneten Kalibrierungsfaktoren (s. Kapitel 3.1.2) zu großen absoluten Fehlern führen. Die relativen Fehler hingegen sind wesentlich geringer, da diese durch systematische Fehler bei der Kalibrierungsprozedur verursacht werden und für alle Experimente gleich sind.

Insgesamt werden die Methanolselektivitäten durch die Zugabe von DME oder Propen, im Vergleich zu den Experimenten mit reinem Methan oder Ethanzugabe, erhöht.

### 5.6.2 Reaktionsstarttemperatur der Experimente

Aufgrund der Reaktionsträgheit des Methans war es wichtig, die Reaktionsstarttemperatur bei den Experimenten zu senken. Der Einfluss der Additive auf den Methanumsatz zur Absenkung der Reaktionsstarttemperatur wurde ebenfalls untersucht. Bei hohen Temperaturen reagieren die Zwischenprodukte sehr schnell zu den volloxierten Reaktionsprodukten. Des Weiteren sollen in der Forschergruppe FOR1993 Motoren eingesetzt werden, in denen die Reaktionsmischung wesentlich geringere Verweilzeiten aufweist als die in den hier vorgestellten Reaktor-Experimenten. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass bei niedrigeren Temperaturen Radikale gebildet werden. Die Abbildung 5.25 zeigt die Starttemperaturen der Experimente A–I in Reaktor\_1 und Reaktor\_2. Die Starttemperaturen in den Experimenten sind jeweils durch die Abnahme der  $O_2$ -Konzentration gekennzeichnet. Für beide Reaktoren liegen unterschiedliche Temperaturprofile zugrunde (s. Kapitel 3.2.1). Die Reaktionen in den Experimenten A (reiner Methan) sowie B und C (Ethan als Additiv) starten alle bei  $751\text{ K} \pm 36\text{ K}$ . Die Ethanzugabe hat keinen signifikanten bzw. keinen hier beobachtbaren Einfluss auf die Reaktionsstarttemperatur. Im Experiment D mit 1,07 Mol% Propen (3 sccm) hingegen startet die Reaktion bereits bei  $697\text{ K} \pm 34\text{ K}$ , wobei eine Erhöhung der Propenkonzentration auf 1,79 Mol% (5 sccm) im Experiment E zu einer weiteren Senkung der Reaktionsstarttemperatur auf  $634\text{ K} \pm 32\text{ K}$

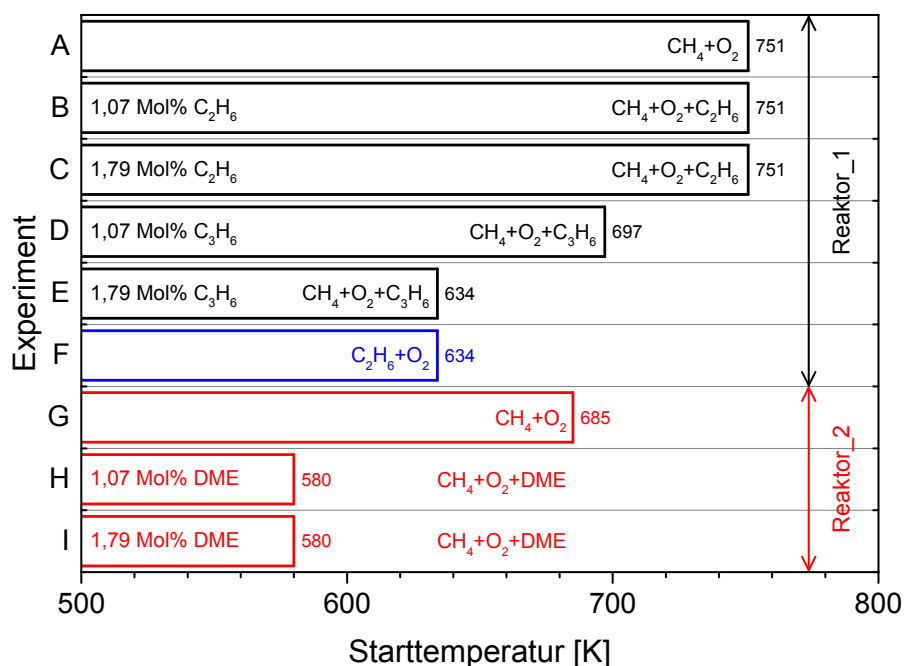


Abb. 5.25: Vergleich der Reaktionsstarttemperatur bei den Experimenten A–I. Schwarze und blauer Balken: Experimente im Reaktor\_1, rote Balken: Experimente im Reaktor\_2.

führt. Mit reinem Ethan (Experiment F) startet die Reaktion bei  $634 \text{ K} \pm 32 \text{ K}$ , da die Bindungsdissoziationsenergie im Ethanmolekül niedrigere Werte aufweist als im Methanmolekül. Im Reaktor\_2 startet das Experiment mit purem Methan bei  $685 \text{ K} \pm 4 \text{ K}$ . Durch Zugabe von 1,07 Mol% DME in den Eduktgasstrom sinkt die Reaktionsstarttemperatur um 105 K (Experiment H und I). Jedoch hat die Erhöhung der DME-Konzentrationen auf 1,79 Mol% keinen weiteren Effekt auf die Reaktionsstarttemperatur. Da DME und Propen niedrigere Bindungsdissoziationsenergien im Molekül aufweisen, sind sie in der Lage, bereits bei niedrigeren Reaktionstemperaturen Radikale zu bilden und somit die Reaktionsstarttemperatur zu senken.

Die Ergebnisse zeigen, dass angesichts der geringen Reaktivität von Methan bei Temperaturen unter 751 K die Zugabe von Additiven in das Eduktgasgemisch die Reaktionsstarttemperatur bei der partiellen Oxidation senkt. Propen als Additiv zeigt einen maximalen Temperaturunterschied von 117 K im Vergleich zu dem Experiment mit reinem Methan und ist somit etwas besser als DME im Reaktor\_2, mit einem Temperaturunterschied von 105 K. Des Weiteren weisen die beiden Re-

aktoren um 66 K unterschiedliche Reaktionsstarttemperaturen auf. So liegt diese im Fall von reinem Methan in Reaktor\_1 bei 751 K und in Reaktor\_2 bei 685 K.

## 5.7 Experimente bei $\phi = 2$

Die Experimente J und K, bei einem stöchiometrischen Verhältnis von  $\phi = 2$ , wurden im Rahmen einer Publikation, in Zusammenarbeit mit einem anderen Teilprojekt aus der Forschergruppe FOR1993, bereits in [75] veröffentlicht. Das andere Teilprojekt führte hierbei die Experimente in einem Stoßwellenrohr bei 1 bar und in einem Temperaturbereich zwischen 1600 K und 2100 K bei relativ kurzen Verweilzeiten durch. Durch die Zusammenarbeit mit dem anderen Teilprojekt konnte ein breites Spektrum an experimentellen Daten bei  $\phi = 2$  für die Validierung von Reaktionsmechanismen zur Verfügung gestellt werden.

Die Konzentrationsprofile der Experimente J und K sind in den Abbildungen 5.26 und 5.27 dargestellt. Die experimentellen Ergebnisse (Symbole) werden mit den Simulationsergebnissen (Linien) verglichen. Während im Experiment J (s. Abbildung 5.26) nur Methan als Brennstoff verwendet wurde, werden im Experiment K 1,07 Mol% (3 sccm) DME zum Aktivieren der Reaktion hinzugegeben. Der Vergleich beider Abbildungen lässt erkennen, dass die Umsetzung bei niedrigen Temperaturen startet.

Für die Simulation wurden die Mechanismen von Burke et al. [153] (Linien), Zhao et al. [157] (gestrichelte Linien) und Yasunaga et al. [156] (gepunktete Linien) verwendet. Die detaillierte Analyse der Ergebnisse erfolgt unter Verwendung der Mechanismen von Burke et al. [153] und Zhao et al. [157], da mit beiden DME intensiv untersucht wurde.

Im Experiment J ohne DME (s. Abbildung 5.26) startet die Methanumsetzung bei 737 K und die höchsten  $\text{CH}_3\text{OH}$ - und  $\text{CH}_2\text{O}$ -Konzentrationen werden bei 838 K erreicht. Die CO-Konzentration steigt erwartungsgemäß mit zunehmender Reaktionstemperatur. Die Ausbeute an  $\text{H}_2$  (0,43 Mol%) ist sehr niedrig und bleibt auch bei höheren Reaktionstemperaturen konstant. Bei der höchsten Temperatur ist der Sauerstoff nahezu vollständig verbraucht. Die Konzentration an Wasser steigt erwartungsgemäß mit der Reaktionstemperatur.

Die Reaktion im Experiment K mit DME als Additiv (s. Abbildung 5.27) startet bei 532 K, was einer um 206 K geringeren Temperatur entspricht als im Experi-

ment ohne DME. Die maximalen Konzentrationen an  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_2\text{O}$  werden bei 633 K erreicht. Die Molanteile beider Spezies nehmen mit steigender Temperatur ab. Verglichen mit dem Experiment J steigen durch die DME-Zugabe die maximalen Ausbeuten an  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_2\text{O}$  um den Faktor 4,9 bzw. 7. Die CO-Konzentration ist niedriger als im Experiment ohne DME und der  $\text{H}_2$ -Molanteil zeigt einen ähnlich niedrigen Wert wie im Experiment J. Bei der höchsten Temperatur wird nur noch eine geringe Menge an Sauerstoff detektiert. Die Simulationsergebnisse im Fall des Experiments J (ohne DME, s. Abbildung 5.26) zeigen eine Starttemperatur von 737 K für die Mechanismen von Burke et al. [153] und Yasunaga et al. [156]. Der Umsatz unter Verwendung des Mechanismus von Zhao et al. [157], startet bei 838 K. In Übereinstimmung mit dem Experiment nehmen die Molanteile von  $\text{H}_2\text{O}$  und CO mit steigender Temperatur zu. Bei der höchsten Temperatur führen alle Mechanismen zu ähnlichen Molenbrüchen für  $\text{H}_2\text{O}$  und CO. Die Abweichung zwischen dem Experiment und der Simulation beträgt 30 % für  $\text{H}_2\text{O}$  und 37 % für CO. Dies ist etwas größer als die erwähnte Unsicherheit im Kapitel 3.1.2. Der Molanteil von  $\text{H}_2$  wird durch die Mechanismen von Burke et al. [153] und Yasunaga et al. [156] gut wiedergegeben. Im Gegensatz dazu zeigt der Mechanismus von Zhao et al. [157] einen kontinuierlichen Anstieg der  $\text{H}_2$ -Konzentration mit steigender Temperatur. Die simulierten  $\text{CH}_2\text{O}$ -Molanteile mit den Mechanismen von Burke et al. [153] und Yasunaga et al. [156] weisen bei 787 K ein Maximum auf. Mit dem Mechanismus von Yasunaga et al. ist der Molenbruch von  $\text{CH}_2\text{O}$  jedoch um einen Faktor von 1,4 größer als im Experiment. Mit dem Mechanismus von Zhao et al. ist das Maximum bei 889 K. Der maximale Molanteil im Experiment ist bei 787 K zu finden.

Die maximalen  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentrationen in den Simulationen liegen bei 787 K für Yasunaga et al. [156], 838 K für Burke et al. [153] und 889 K für Zhao et al. [157]. Sowohl im Experiment als auch in allen Simulationen sinkt die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration mit steigender Temperatur. Der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Molenbruch ist jedoch in dem Experiment um einen Faktor von 2,1 (Yasunaga et al. [156]), 3,7 (Burke et al. [153]) und 10,5 (Zhao et al. [157]) höher als in den Simulationen. Während die experimentell ermittelte  $\text{CH}_2\text{O}$ -Konzentrationen innerhalb der Fehlergrenzen liegen, sind die simulierten Werte für  $\text{CH}_3\text{OH}$  viel zu niedrig.

Die Reaktion in der Simulation mit DME-Zusatz (s. Abbildung 5.27) startet unter Verwendung der Mechanismen von Zhao et al. [157] und Yasunaga et al. [156], bei 532 K. Der Mechanismus von Burke et al. [153] sagt eine Reaktionsstarttemperatur

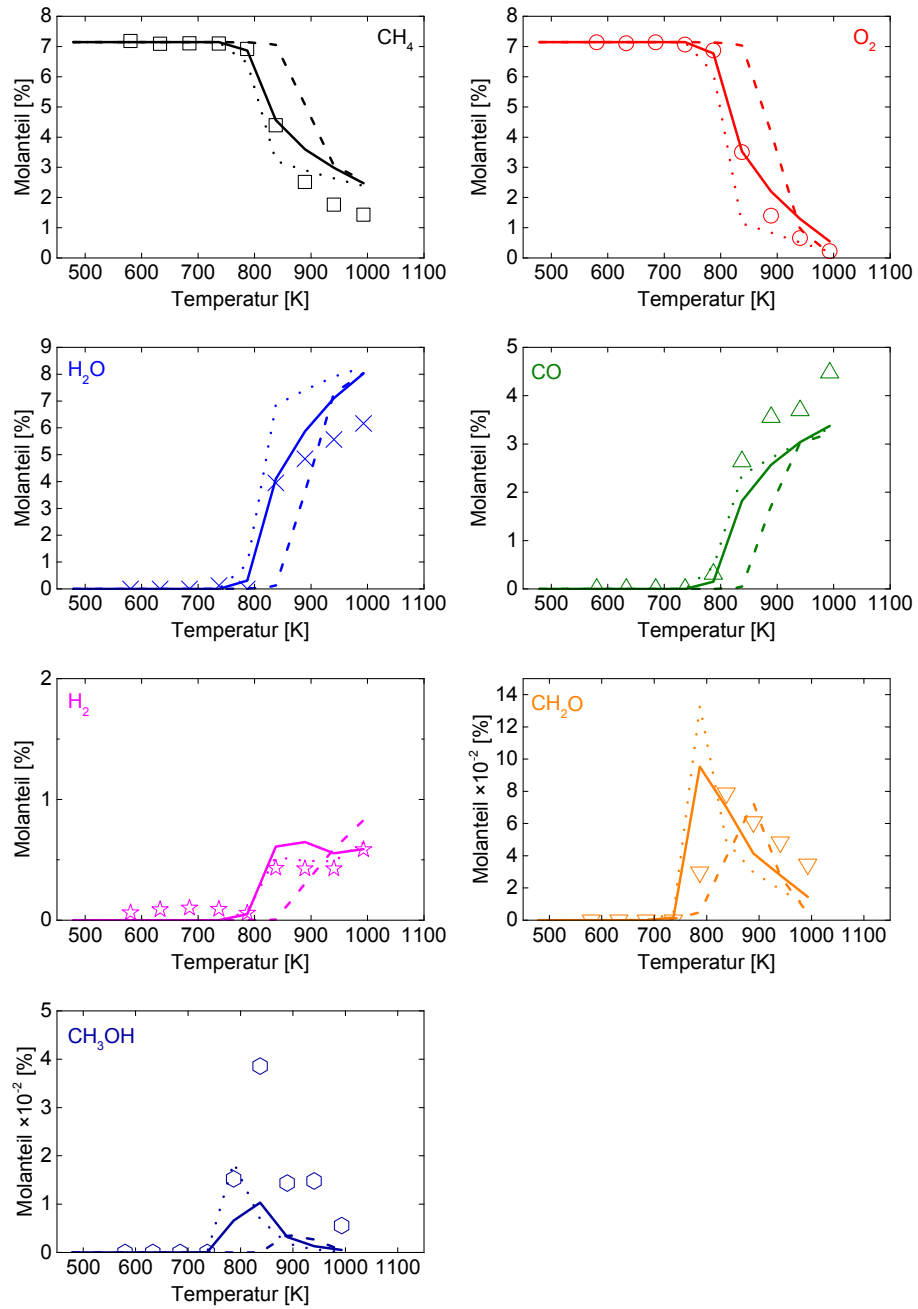


Abb. 5.26: Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation J ( $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{O}_2 = 85,71/7,14/7,14$  in Mol%) bei 6 bar und  $\phi = 2$ . Symbole: Experiment, durchgezogene Linien: Mechanismus von Burke et al. [153], gestrichelte Linien: Mechanismus von Zhao et al. [157] und gepunktete Linien: Mechanismus von Yasunaga et al. [156].

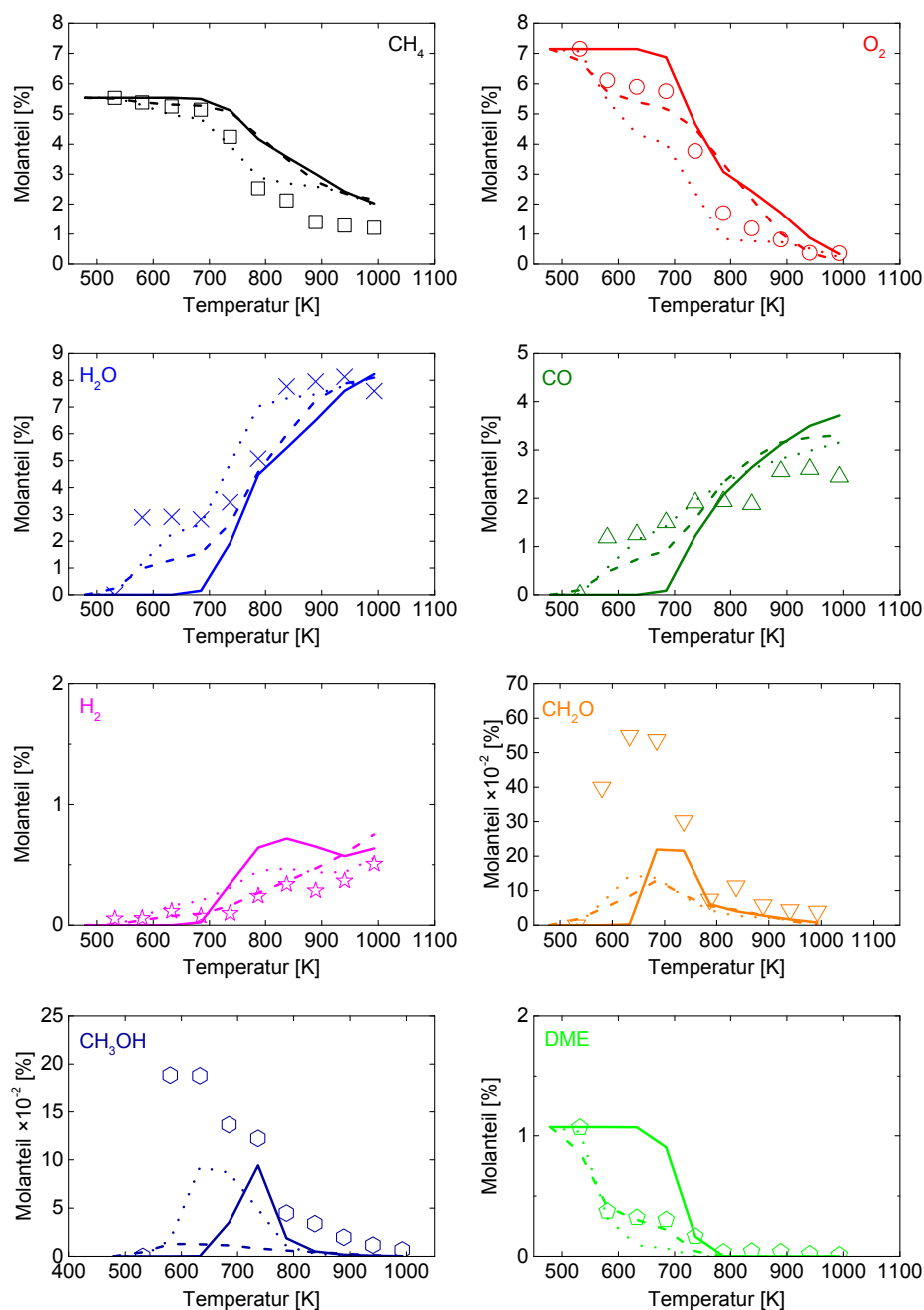


Abb. 5.27: Molanteile der Spezies in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für das Experiment und der Simulation K ( $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{DME} = 86,25/5,54/7,14/1,07$  in Mol%) bei 6 bar und  $\phi = 2$ . Symbole: Experiment, durchgezogene Linien: Mechanismus von Burke et al. [153], gestrichelte Linien: Mechanismus von Zhao et al. [157] und gepunktete Linien: Mechanismus von Yasunaga et al. [156].



von 633 K voraus. Für die Spezies  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ , DME,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2$  sind die experimentellen Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen, die mit Hilfe der Mechanismen von Zhao et al. und Yasunaga et al. ermittelt wurden. Da der Mechanismus von Burke et al. eine Umsetzung erst bei höheren Reaktionstemperaturen voraussagt, ist die Abweichung zu dem Experiment unterhalb von 737 K größer. Die Abweichungen der CO-Konzentrationen bei der höchsten Temperatur (993 K) zwischen dem Experiment und den Simulationen betragen 22 % (Yasunaga et al.), 26 % (Zhao et al.) und 34 % (Burke et al.) Die Abweichungen liegen im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten. Wie im Experiment J sind die größten Abweichungen bei den  $\text{CH}_3\text{OH}$ - und  $\text{CH}_2\text{O}$ -Konzentrationen zu finden. Während der Zhao et al. Mechanismus eine sehr geringe  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration prognostiziert, zeigen die Mechanismen von Yasunaga et al. und Burke et al. ähnlich hohe Molanteile. Die maximalen Konzentrationen sind bei 737 K (Burke et al.) und 633 K (Yasunaga et al.) zu finden. Der experimentell ermittelte Molenbruch von  $\text{CH}_3\text{OH}$  ist doppelt so hoch wie die von den Mechanismen von Burke et al. und Yasunaga et al. prognostizierten Molenbrüche.

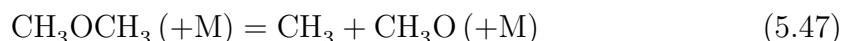
Die maximale  $\text{CH}_2\text{O}$ -Konzentrationen im Experiment und in der Simulation mit dem Mechanismus von Yasunaga et al. werden bei 633 K erreicht, während sie mit den Mechanismen von Burke et al. und Zhao et al. bei 687 K erreicht werden. Der ermittelte  $\text{CH}_2\text{O}$ -Molenbruch wird von allen Mechanismen deutlich unterschätzt. So sind die Molanteile in den Simulationen um den Faktor 2,5 (Burke et al.), 3,8 (Yasunaga et al.) und 4,2 (Zhao et al.) niedriger als in den Experimenten. Die Abweichungen lassen sich nicht allein durch experimentelle Unsicherheiten erklären. Vielmehr sind diese auf die Reaktionsmechanismen zurückzuführen, da keiner der Mechanismen für die homogene partielle Oxidation von Methan optimiert wurde.

Die Konzentrationsprofile von  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und DME zeigen anhand ihres Stufenverlaufs, dass die Reaktion mit steigender Temperatur in zwei Phasen abläuft. Zur Identifikation der wichtigen Reaktionspfade sowie der Ursache für die Aktivierung der Methanumsetzung durch DME, wurden Reaktionsflussanalysen bei 633 K, 787 K und 889 K durchgeführt. Diese Temperaturen wurden aus den folgenden Gründen gewählt: Bei 633 K nehmen die Molenbrüche von  $\text{O}_2$  und DME im Vergleich zu der Anfangszusammensetzung signifikant ab, während  $\text{CH}_4$  noch nicht umgesetzt wird. Eine Erhöhung der Temperatur um weitere 100 K bewirkt keine Änderung bei den Molanteilen von DME,  $\text{O}_2$  und  $\text{CH}_4$  (s. Abbildung 5.27). Zwischen 700 K

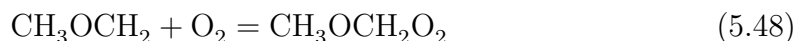
und 800 K nehmen die Molanteile von DME und  $\text{CH}_4$  signifikant ab, sodass mittels Reaktionsflussanalysen identifiziert werden soll, wie Methan in Gegenwart von DME umgesetzt wird. Bei 787 K wird die gleiche  $\text{CH}_4$ -Konzentration wie im Experiment mit reinem bei 889 K erreicht. Wenn zusätzliche Reaktionswege für die  $\text{CH}_4$ -Umsetzung in dem Experiment mit DME-Zusatz aktiv sind, sollten sie durch den Vergleich dieser beiden Reaktionsbedingungen deutlich werden.

### 5.7.1 DME und $\text{CH}_4$ -Umsatz bei niedriger Temperatur: 633 K

Die Abbildung 5.28 zeigt die Reaktionsflussanalysen für das Experiment K unter Verwendung der Mechanismen von Burke et al. [153] (links) und Zhao et al. [157] (rechts) bei 633 K. Der DME-Umsatz erreicht hierbei 50 %, während der Methanumsatz bei dieser Temperatur nicht signifikant am Kohlenstofffluss beteiligt ist. In beiden Mechanismen wird die H-Abspaltung durch das OH-Radikal (s. Reaktionen (5.1) und (5.37)) als Startreaktion angegeben. Im Mechanismus von Burke et al. erfolgen 45 % des DME-Umsatzes über die Reaktion (5.37) und im Mechanismus von Zhao et al. sind es sogar 91 %. Bei der Bildung des  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ -Radikals unterscheiden sich die Reaktionsflussanalysen. Der Initiatorschritt für die Bildung der Radikale ( $\text{HO}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$  und  $\text{CH}_3\text{O}$ ) ist die unimolekulare Zersetzung von DME zu  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{O}$  nach Reaktion (5.47).



In der Simulation unter Verwendung des Mechanismus von Zhao et al. [157] wird durch die Anlagerung von  $\text{O}_2$  an das  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ -Radikal das Methoxy-Methylperoxy-Radikal gebildet (Reaktion (5.48)). Im nächsten Schritt erfolgt die Isomerisierung von  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$  zu  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$ .



In den nachfolgenden Reaktionen werden unter Abspaltung von zwei OH-Radikalen und einem H-Radikal  $\text{HCOOH}$  und  $\text{CO}$  gebildet. Die Sensitivitätsanalyse mit dem Mechanismus von Zhao et al. [157], unter Berücksichtigung des Einflusses der OH-Radikale, zeigt (Abbildung 5.29, oben), dass nur der erste Isomerisationsschritt (Reaktion (5.49)) die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst. Folglich ist dies der ge-

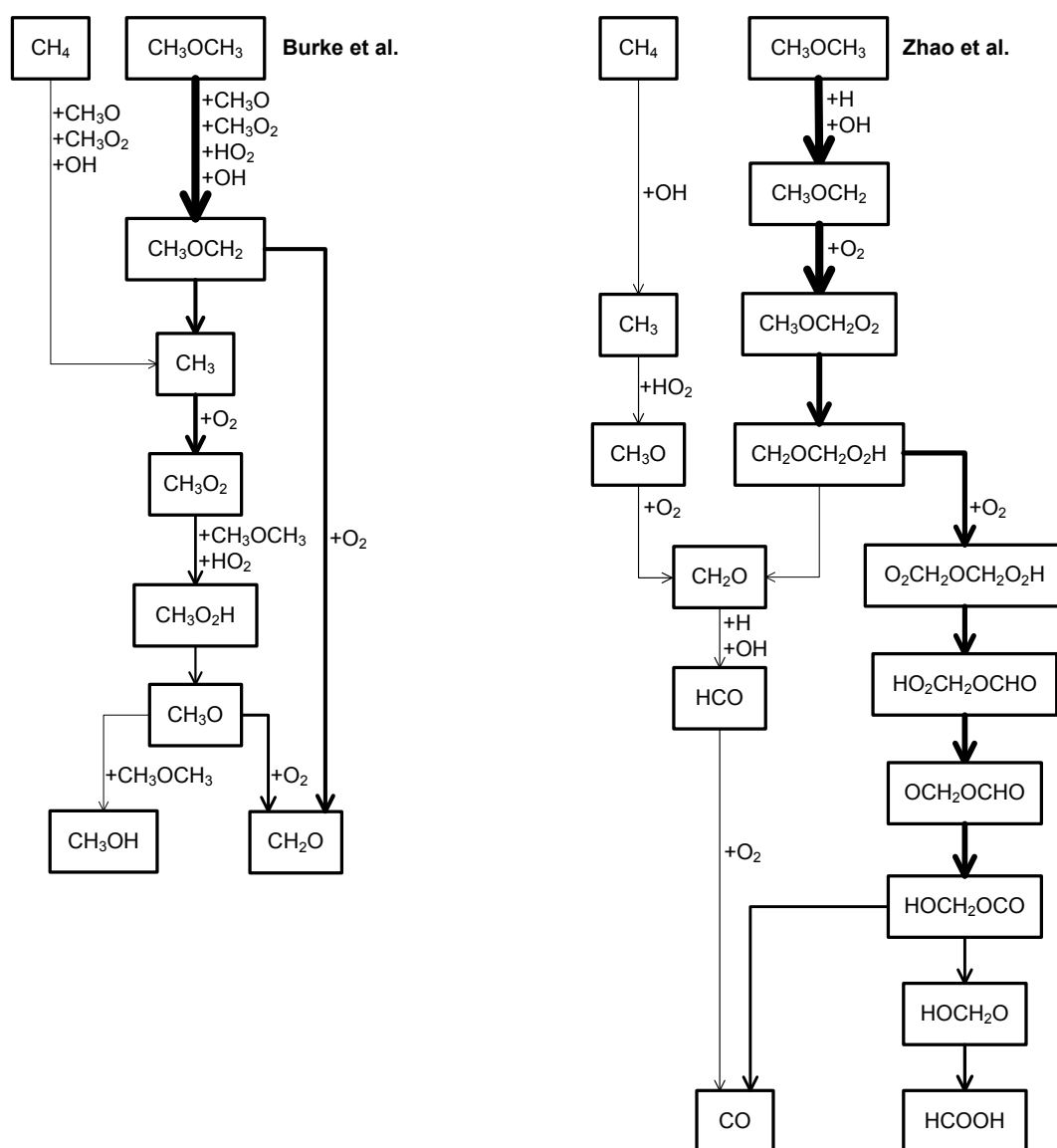
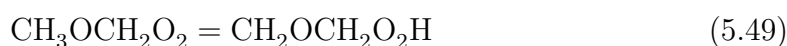


Abb. 5.28: Reaktionsflussanalysen für das Experiment K mit DME als Additiv bei 633 K. Links: Mechanismus von Burke et al. [153], rechts: Mechanismus von Zhao et al. [157]. Bei 633 K beträgt der DME-Umsatz  $U_{\text{DME}} \approx 50\%$ .

schwindigkeitsbestimmende Schritt in der Reaktionsfolge, mit der die benötigten Radikale bei der Kohlenstoffumsetzung zur Verfügung gestellt werden.



In der Reaktionsflussanalyse mit dem Mechanismus von Burke et al. [153] (s. Abbildung 5.28, links) zerfällt das  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ -Radikal zu  $\text{CH}_3$  und Formaldehyd (s. Reaktion (5.39)). Die Methyl-Radikale werden zu Methanol und Formaldehyd um-

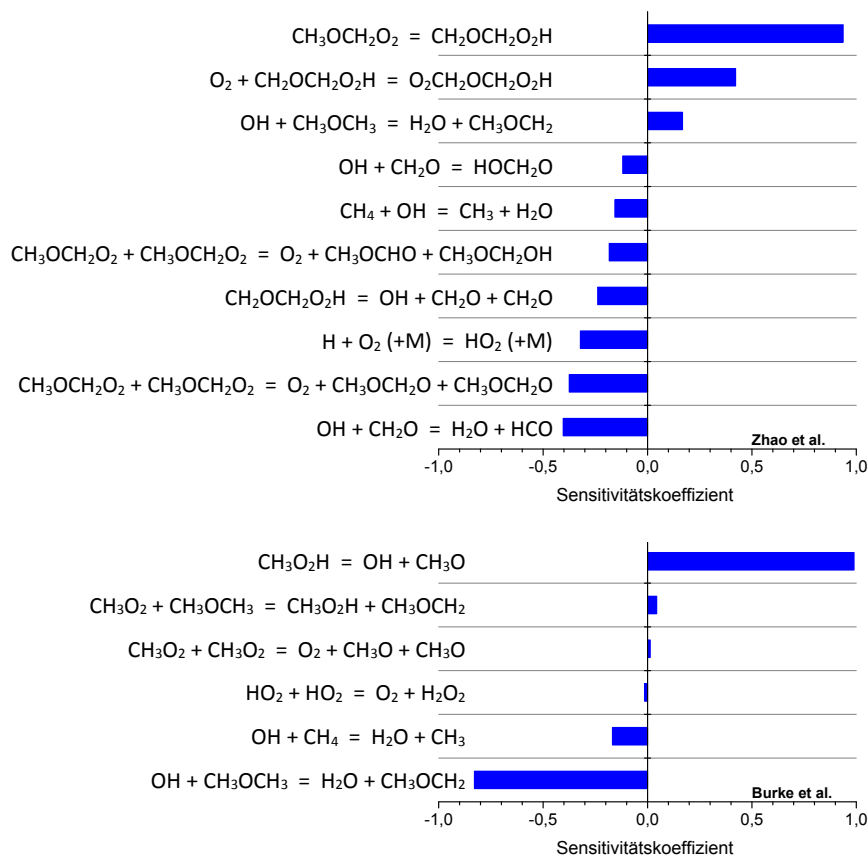


Abb. 5.29: Sensitivität des OH-Radikals auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment K bei 633 K. Oben: Mechanismus von Zhao et al. [157], unten: Mechanismus von Burke et al. [153]. Bei 633 K beträgt der DME-Umsatz  $U_{\text{DME}} \approx 50\%$ .

gesetzt (Reaktionen (5.7) bis (5.10)). Der Schritt über die Reaktion (5.6) bildet ein OH-Radikal und konsumiert zwei H-Radikale. Die Reaktion (5.6) ist der einzige Schritt, bei dem OH-Radikale gebildet werden (s. Abbildung 5.29, unten). Des Weiteren ist die berechnete OH-Konzentration mit dem Mechanismus von Zhao et al.  $3 \times 10^4$  mal höher als mit dem Mechanismus von Burke et al. bei 633 K.

In der Simulation mit dem Mechanismus von Zhao et al. [157] reagiert das DME bei niedrigerer Temperatur als in der Simulation mit dem Mechanismus von Burke et al. [153]. Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion von DME mit dem OH-Radikal (Reaktion (5.37)) ist im Mechanismus von Zhao et al. höher als im Mechanismus von Burke et al.. Zudem werden in der Reaktionsfolge mit dem Mechanismus von Zhao et al. OH-Radikale gebildet, während mit dem Mechanismus von Burke et al. OH-Radikale konsumiert werden. Da das OH-Radikal bei der Aktivierung

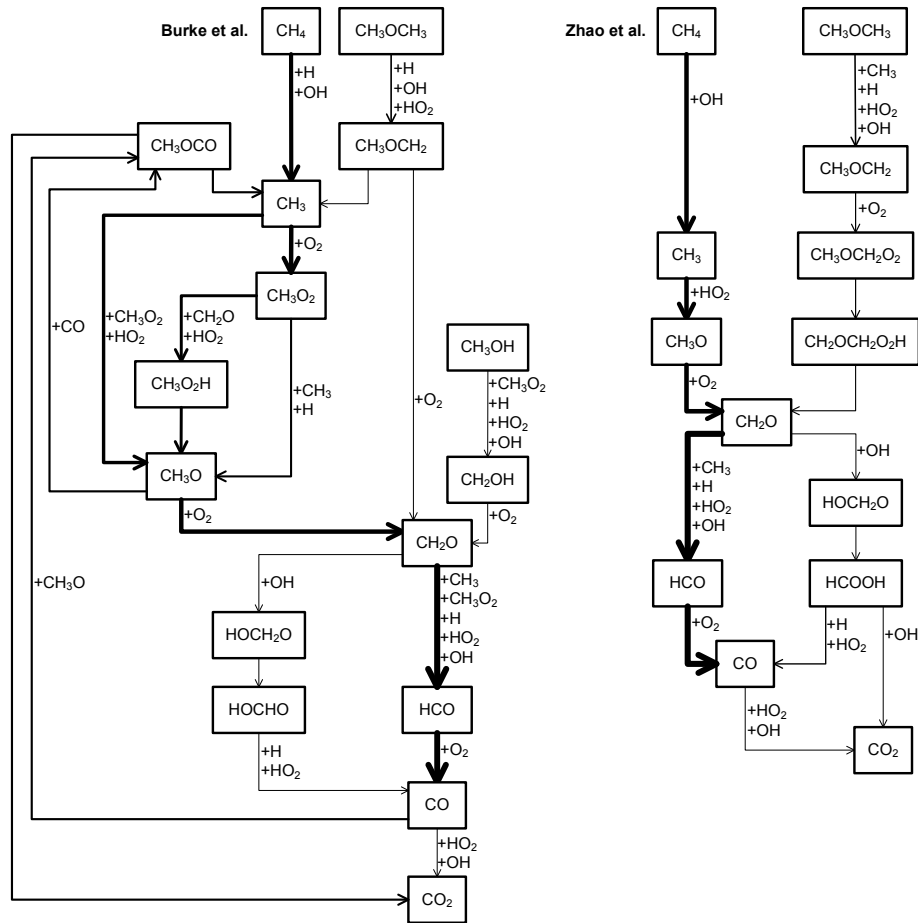


Abb. 5.30: Reaktionsflussanalysen für das Experiment K mit DME als Additiv bei 787 K. Links: Mechanismus von Burke et al. [153], rechts: Mechanismus von Zhao et al. [157]. Bei 787 K beträgt der  $\text{CH}_4$ -Umsatz  $U_{\text{CH}_4} \approx 50\%$ .

von Methan benötigt wird, führt dieser Effekt zu verschiedenen Reaktionsverhalten bezüglich der Methanoxidation.

Die detaillierte Niedertemperaturchemie in dem Mechanismus von Zhao et al. [157] spielt mit vielen  $\text{O}_2$ -Anlagerungen eine nicht zu vernachlässigende Rolle in diesem Druck- und Temperaturbereich. Zudem stimmen die Simulationsergebnisse mit dem Mechanismus von Zhao et al. besser mit den experimentellen Daten überein.

### 5.7.2 DME und $\text{CH}_4$ -Umsatz bei höherer Temperatur: 787 K

Die Abbildung 5.30 zeigt die Reaktionsflussanalysen für das Experiment K mit DME als Additiv bei 787 K. Die Reaktionsflussanalyse auf der linken Seite wurde mit dem Mechanismus von Burke et al. [153] berechnet und die rechte mit dem Mechanismus

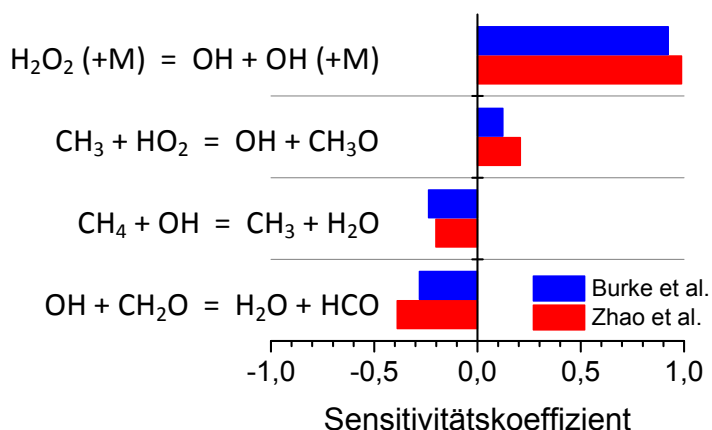


Abb. 5.31: Sensitivitätsvergleich des OH-Radikals auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment K bei 787 K. Rote Balken: Mechanismus von Zhao et al. [157], blaue Balken: Mechanismus von Burke et al. [153]. Die Sensitivitätsanalyse wurde bei  $U_{\text{DME}} = 50\%$ .

von Zhao et al. [157]. Die Analyse wurde bei  $U_{\text{CH}_4} \approx 50\%$  durchgeführt. Bei 787 K werden  $\text{CH}_4$  und DME signifikant oxidiert und der Anteil der  $\text{CH}_4$ -Oxidation am Kohlenstofffluss ist im Vergleich zu der Reaktionsflussanalyse bei 633 K deutlich gestiegen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Beide Mechanismen zeigen ähnliche Hauptoxidationspfade. Der Mechanismus von Burke et al. [153] beinhaltet jedoch mehr Spezies und ist detaillierter als der Mechanismus von Zhao et al. [157]. Insbesondere die Oxidation von  $\text{CH}_3$  zu  $\text{CH}_3\text{O}$  ist im Mechanismus von Zhao et al. zusammengefasst. In beiden Mechanismen endet der Hauptreaktionspfad bei CO.

Die Abbildung 5.31 zeigt die Sensitivitätsanalyse für beide Mechanismen unter Berücksichtigung der Bildung und des Verbrauchs der OH-Radikale unter den Bedingungen des Experiments K. Beide Mechanismen sind bezüglich der sensitiven Reaktionen in guter Übereinstimmung. Folglich zeigen beide Mechanismen ähnlich gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die thermische Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu OH beeinflusst die Reaktion am meisten.

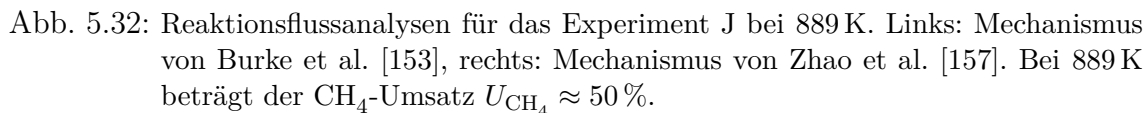
Ein Detail, das mit dem Mechanismus von Burke et al. korrekt erfasst wird, ist die Temperaturabhängigkeit der Bildung und des Verbrauchs von  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Bei niedriger Temperatur (633 K) dominiert die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Bildung, während bei höherer Tempera-

tur (787 K) Methanol signifikant oxidiert wird und die  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Konzentration am Reaktorausgang deutlich abnimmt.

### 5.7.3 Vergleich der $\text{CH}_4$ -Umsetzung mit und ohne DME

Bei 889 K ist der Sauerstoff im Experiment K mit DME als Additiv nahezu vollständig verbraucht (s. Abbildung 5.27), während im Experiment J ohne DME-Zusatz noch Restsauerstoff vorhanden ist (s. Abbildung 5.26). In der Abbildung 5.32 sind die Reaktionsflussanalysen für das Experiment J bei 889 K dargestellt. Der Methanumsatz beträgt bei 889 K  $U_{\text{CH}_4} \approx 50\%$ . Ähnlich wie bei den Reaktionsbedingungen bei 787 K bereits diskutiert, ist der Hauptreaktionspfad in beiden Mechanismen gleich. Als Erstes erfolgt die Bildung des  $\text{CH}_3\text{O}$ -Radikals über das  $\text{CH}_3$ -Radikal. Anschließend wird  $\text{CH}_2\text{O}$  gebildet, das weiter zu  $\text{HCO}$  und  $\text{CO}$  reagiert. Die detaillierte Reaktionsflussanalyse mit dem Mechanismus von Burke et al. [153] zeigt (s. Abbildung 5.32, links), dass auch über eine C–C-Kopplungsreaktion  $\text{C}_2$  Spezies gebildet werden. Ferner wird in beiden Mechanismen Ameisensäure ( $\text{HOCHO}$ ) gebildet, welche im Rahmen des Experiments jedoch nicht detektiert wurde. Der simulierte Molanteil der Ameisensäure ist also wesentlich höher bzw. zu hoch, da die Detektionsgrenze des Massenspektrometers bei ungefähr 1 ppm liegt und die Ameisensäure nachweisbar wäre, wenn sie in den vorhergesagten Konzentration vorkommen würde. In beiden Mechanismen wird Methan hauptsächlich über die Startreaktion (5.1) mit dem OH-Radikal umgesetzt. Mit dem Mechanismus von Burke et al. erfolgt die Methanumsetzung zu 82 % und mit dem Mechanismus von Zhao et al. zu 89 % über die Startreaktion (5.1). Ferner wird in beiden Mechanismen  $\text{CO}$  als Hauptprodukt angegeben. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Strömungsrohrreaktor-Experimenten. Experimente in Stoßwellenrohren [75] bestätigen dies ebenfalls.

Der Vergleich der Reaktionsflussanalysen der Methanoxidation im Experiment J mit reinem Methan (Abbildung 5.32) und im Experiment K mit DME-Zusatz (Abbildungen 5.28 und 5.30) zeigt, dass die gleichen Reaktionspfade wichtig sind. Folglich beruht die aktivierende Wirkung des DME nicht auf neuen Reaktionspfaden bei der Methanoxidation. Stattdessen werden, wie im Experiment H und I auch (s. Kapitel 5.4.3), durch den DME-Umsatz die benötigten Radikale für die Methanoxidation bei niedriger Temperatur als Reaktionspartner zur Verfügung gestellt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Glarborg et al. [37, 60, 61, 63].



Des Weiteren ist die gebildete Menge an OH-Radikalen im Experiment mit DME als Additiv durch den DME-Umsatz wesentlich höher. Die Abbildung 5.34 zeigt die von dem Mechanismus von Burke et al. [153] vorhergesagten Molanteile der OH-Radikale als Funktion der Gesamtlänge des Reaktors bei 787 K für das Experiment K und bei 889 K für das Experiment J. Der Molanteil an OH erhöht sich für beide



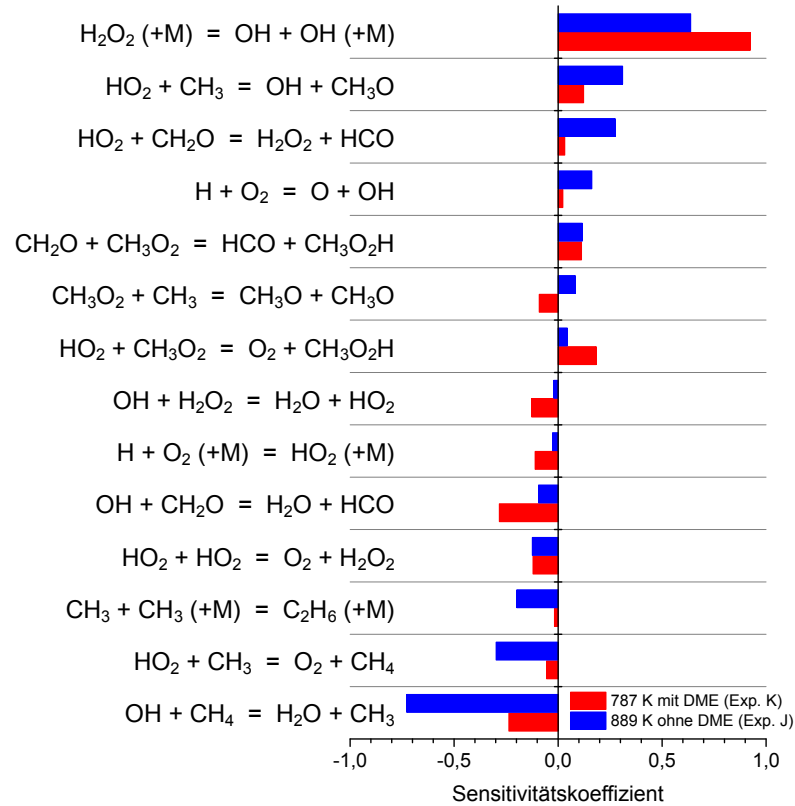


Abb. 5.33: Sensitivitätsvergleich des OH-Radikals auf die Reaktionsgeschwindigkeit der wichtigsten Elementarreaktionen im Experiment K bei 787 K,  $U_{\text{CH}_4} = 50\%$  (rote Balken) und Experiment J bei 889 K,  $U_{\text{CH}_4} \approx 50\%$  (blaue Balken), unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153].

Temperaturen durch DME-Zusatz in der Reaktionsmischung. Bei 787 K bewirkt der DME-Zusatz eine Erhöhung um den Faktor 5 und bei 889 K eine Erhöhung um den Faktor 3. Im Experiment J (ohne Additiv) müssen die OH-Radikale durch den  $\text{CH}_4$ -Umsatz gebildet werden. Damit im Reaktionsnetzwerk genügend OH-Radikale gebildet werden, muss die Temperatur sehr hoch sein. Im Experiment K (mit DME) werden OH-Radikale bereits durch den DME-Umsatz bereitgestellt.

Eine Erhöhung der Temperatur von 787 K auf 889 K erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit für die Startreaktion (5.1) von Methan mit dem OH-Radikal laut dem Mechanismus von Burke et al. [153] um Faktor 2. Durch die OH-Bildung über den DME-Umsatz verschiebt sich die Reaktionsstarttemperatur um etwa 100 K in Richtung niedrigerer Temperaturen. Dies wird auch in Stoßwellenexperimenten unter ähnlichen Bedingungen beobachtet [75]. Eine Erhöhung der DME-Menge in der

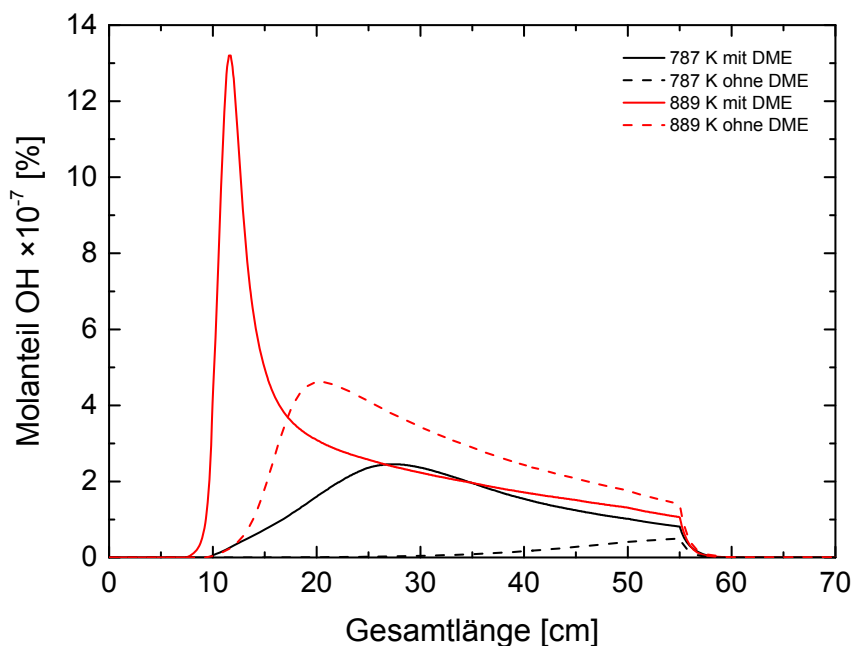


Abb. 5.34: Vergleich der simulierten OH-Konzentrationen im Experiment J ohne Additiv bei 889 K und Experiment K bei 787 K mit Additiv über die Gesamtlänge (70 cm) im experimentellen Aufbau, unter Verwendung des Mechanismus von Burke et al. [153].

Reaktionsmischung, unter Beibehaltung des stöchiometrischen Verhältnisses, erhöht die CO-Bildung bei gleicher Temperatur, was ein klares Anzeichen für die Verbesserung der  $\text{CH}_4$ -Oxidation durch DME ist [75]. Die Ergebnisse der Reaktionsfluss- und Sensitivitätsanalysen zeigen, dass DME vor allem durch  $\text{O}_2$ -Anlagerung umgesetzt wird. Das  $\text{CH}_3\text{O}$ -Radikal spielt bei der Erhöhung der Methanolselektivität eine entscheidende Rolle [37, 60, 61, 63]. Die Bildung des Radikals wird insbesondere durch niedrige Temperaturen und hohen Drücken begünstigt. Durch DME als Additiv wird im Experiment K die Bildung von Methoxy-Radikalen bei niedrigeren Temperaturen erhöht, was folglich auch für die Ausbeuten an  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_2\text{O}$  gilt. Aufgrund der Reaktionsträgheit des Methans ist der DME-Zusatz in die Reaktionsmischung ein sinnvoller Weg, um die Reaktionsstarttemperatur zu senken und die Ausbeute an nutzbaren Chemikalien zu erhöhen. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Zugabe von DME bei der partiellen Oxidation von Methan im Hinblick auf Polygenerationsprozesse zur Erzeugung von Synthesegas sinnvoll sein kann und daher unter Motorbedingungen untersucht werden sollte.

Insgesamt werden die experimentellen Daten durch die Mechanismen in dem untersuchten Temperaturbereich gut wiedergegeben. Die Mechanismen von Burke et al. [153] und Zhao et al. [157] stellen daher einen guten Ausgangspunkt für die Entwicklung eines Mechanismus in der Forschergruppe FOR1993 für die partielle Oxidation von Methan dar.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung

Fossile Energieträger wie Erdöl, Erdgas oder Kohle sind begrenzt verfügbar, während erneuerbare Energien wie Solar- oder Windenergie aufgrund von schwankenden Ressourcen nicht optimal an den Bedarf angepasst sind. Folglich gewinnt die Flexibilität bei der Energieumwandlung und Energiespeicherung immer mehr an Bedeutung. Heutzutage ist die herkömmliche Energieumwandlung für die Bereitstellung einzelner Energieformen optimiert. Diese sind jedoch nicht in der Lage, Nutzgrößen wie mechanische oder elektrische Arbeit zur Verfügung zu stellen sowie exergetisch hochwertige Grundchemikalien zu erzeugen. Das Konzept, aus energiearmen Stoffen energiereiche Stoffe zu erzeugen, wird in der Natur, wie zum Beispiel durch die Photosynthese, demonstriert. Technisch gibt es hierzu jedoch keine zufriedenstellenden Konzepte. In Motoren beispielsweise wird die chemische Energie des Brennstoffs in mechanische Arbeit umgewandelt. Die Grundidee ist, Motoren bei geringem Bedarf an mechanischer oder elektrischer Arbeit so zu nutzen, dass auch exergetisch hochwertige Grundchemikalien erzeugt und zur späteren Weiterverarbeitung gespeichert werden können. Eine derartige Maschine, die mehrere Energieformen sowie nutzbare Chemikalien gleichzeitig bereitstellen kann, wird auch Polygenerator und der Prozess als Polygeneration genannt. Aufgrund der hohen speicherbaren Energiedichte in Chemikalien ist die Energiespeicherung in dieser Form sehr attraktiv.

Das Gesamtziel der Forschergruppe (FOR1993, Multifunktionale Stoff- und Energiewandlung), bestehend aus sieben Teilprojekten mit unterschiedlichen Schwerpunkten, ist es Wege zu erkunden, die es erlauben, Motoren nicht nur zur Energiewandlung, sondern auch zur Wandlung von Brennstoff oder Abgas in exergetisch hochwertige Grundchemikalien einzusetzen. Hierbei sollen gezielt Hochtemperaturpfade genutzt werden, da diese in Motoren relativ preisgünstig sind und gleichzeitig kostenintensive und empfindliche Katalysatoren vermieden werden können. Des Weiteren sollen, im Gegensatz zur konventionellen Verbrennungsforschung,

die Schadstoffe als Nutzstoffe betrachtet werden und deren Ausbeuten erhöht und nicht vermieden werden. Hierzu muss bei der Polygeneration die Reaktionsführung im brennstoffreichen Bereich beherrscht werden. Daraus ergeben sich grundlegende Fragestellungen an die chemische Kinetik, Thermodynamik, Modellierung und motorische Realisierung, die in der Forschergruppe bearbeitet werden.

Die vorliegende Arbeit ist in diesem Gesamtkontext eingebettet. Ihr Ziel (Teilprojekt in der Forschergruppe FOR1993) ist die Aufklärung der chemischen Kinetik und die chemische Charakterisierung des Produktgasgemisches von Methan-Additiv-Gemischen. Hierbei wurde experimentell und theoretisch die homogene partielle Oxidation von Methan zur gekoppelten sowie preisgünstigen Erzeugung von Grundchemikalien und insbesondere deren Ausbeuten in einem Strömungsrohrreaktor näher untersucht. Da Methan ein wichtiger Bestandteil von Erdgas ist, wurde es als Brennstoff eingesetzt. Aufgrund der Reaktionsträgheit von Methan wurden dem Eduktgasstrom kleine Mengen an Ethan, Propen oder Dimethylether als Additive beigemischt, um die Starttemperaturen zu senken und die Ausbeuten nutzbarer Chemikalien zu erhöhen. Die Experimente wurden unter brennstoffreichen Bedingungen bis  $T_{max} = 1030\text{ K}$  bei  $p = 6\text{ bar}$  durchgeführt. Des Weiteren dienen die experimentellen Ergebnisse in dieser Arbeit zur Validierung eines prädiktiven Modells, welches von einem anderen Teilprojekt innerhalb der Forschergruppe FOR1993 entwickelt wird. Die Messungen in dieser Arbeit waren die ersten Experimente am Lehrstuhl. Zudem wurden im Rahmen dieser Arbeit vor Beantragung des Forschungsvorhabens diverse Voruntersuchungen durchgeführt, die die Grundlage des Forschergruppen-Antrags waren.

Die Analytik der Produktgaszusammensetzung erfolgte mit einem Flugzeitmassenspektrometer. Zur qualitativen und quantitativen Auswertung von Produktgasspektren waren umfangreiche Kalibrationsmessungen notwendig. Die Quantifizierung ist wichtig, um aus den gemessenen Signalintensitäten die Molanteile der Spezies im Produktgasstrom zu errechnen. Hierbei wurden Kalibrationsfaktoren mit binären Kaltgasmischungen bekannter Zusammensetzung bestimmt. In den Kalibrationsfaktoren werden die Parameter, die das Verhältnis zwischen den Signalintensitäten und der Molenbrüche verändern, in einem Faktor zusammengefasst.

Der experimentelle Aufbau bzw. die Konstruktion des Strömungsrohrreaktors war ein zentraler Teil dieser Arbeit. Die Herausforderung bestand darin, die katalytische Wirkung der Stahloberfläche zu vermeiden und die Experimente bei hohen Drücken

---

zu realisieren. Zur Lösung dieses Problems wurde ein Strömungsrohrreaktor entwickelt, der aus Quarzglas besteht, das in einem Edelstahlrohr eingelassen ist. Der Strömungsrohrreaktor wurde im Laufe dieser Arbeit kontinuierlich weiterentwickelt. Um eine gleichmäßige Temperaturverteilung über die Länge der Reaktionszone zu gewährleisten, wurde das Edelstahlrohr von zwei Kupferhalbschalen eingeschlossen. Die Strömungsbedingungen im Strömungsrohrreaktor wurden im Detail mit dem axialen Dispersionsmodell charakterisiert. Das Ziel hierbei war, den Rohrreaktor in den Simulationen mathematisch möglichst korrekt zu beschreiben. Hierzu wurden der Dispersionskoeffizient zur Beschreibung der Verweilzeitverteilung der Fluidelemente und die Bodensteinzahl, um den Zusammenhang von Dispersion und Konvektion bzw. Diffusion zu beschreiben, bestimmt. Die Charakterisierung des Strömungsprofils zeigt, dass bei allen Reaktionsbedingungen eine axiale Rückvermischung vernachlässigt und das mathematische Problem von einem 2D- zu einem 1D-Problem vereinfacht werden kann.

In den Experimenten wurde die Produktgaszusammensetzung am Reaktorausgang in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bestimmt. Zum Vergleich der Konzentrationen aus den Experimenten mit denen aus den Simulationen, wurde der Strömungsrohrreaktor mit dem Programm Cantera in einer Python-Umgebung modelliert. Zum besseren Verständnis der Reaktionskinetik im Rohrreaktor wurden Reaktionsmechanismen aus der Literatur eingesetzt. Folgende Reaktionsmechanismen wurden verwendet: Rasmussen et al. [37], USC Mech Version II [148], Burke et al. [153], Yasunaga et al. [155, 156] und Zhao et al. [157]. Außer Rasmussen et al. [37] wurde keiner der Reaktionsmechanismen für die homogene partielle Oxidation von Methan optimiert. Dennoch wurden die anderen Reaktionsmechanismen für die Simulation herangezogen, weil die Validierung in einem Temperatur- und Druckbereich erfolgte, in dem auch die hier berichteten Experimente durchgeführt wurden. Der Reaktionsmechanismus von Burke et al. [153] wurde bei allen Experimenten verwendet, da dieser als einziger alle verwendeten Spezies beinhaltet. Darüber hinaus wurden mit Hilfe der Reaktionsmechanismen auch Reaktionsfluss- und Sensitivitätsanalysen durchgeführt, die zu einem besseren Verständnis der Reaktionskinetik und des physikalischen Prozessverständnisses beigetragen haben.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen im Produktgasstrom als Hauptprodukte Kohlenmonoxid, Wasser, Wasserstoff, Ethen, Methanol und Formaldehyd. Die Konzentrationen anderer Spezies sind sehr gering oder liegen unterhalb der Detektions-

grenze. Erwartungsgemäß steigen die Molanteile von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  mit der Reaktionstemperatur an. Bei allen Experimenten nimmt die Konzentration an Methan bis zum vollständigen Sauerstoffverbrauch ab. Die zugeführte Sauerstoffmenge wird bei der höchsten Temperatur vollständig verbraucht. Die Konzentrationen an Methanol und Formaldehyd steigen mit zunehmender Reaktionstemperatur und erreichen ein Maximum. Bei weiterer Erhöhung der Reaktionstemperatur nehmen die Konzentrationen wieder ab, bis bei der höchsten Temperatur kein Methanol und Formaldehyd mehr detektiert werden.

Die experimentell bestimmten Konzentrationen wurden den Simulationsergebnissen gegenübergestellt. Die absoluten Konzentrationen in den Simulationen geben die experimentell bestimmten Molanteile unterschiedlich gut wieder. Jedoch werden die Änderungen der Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur korrekt wiedergegeben. In Übereinstimmung mit den Experimenten sind bei der höchsten Temperatur ebenfalls die Produktgase  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  vorhanden. Ähnlich wie in den Experimenten zeigen die Konzentrationen an  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_2\text{O}$  ein Maximum. In den meisten Experimenten sind die Konzentrationen an  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_2\text{O}$  jedoch geringer als in den Simulationen. Die größten Diskrepanzen sind bei den Spezies Wasser, Methanol und Formaldehyd zu verzeichnen.

Die detaillierte Untersuchung der Reaktionskinetik zeigt, dass die partielle Oxidation von Methan besonders durch die Bildung und durch den Verbrauch von OH-Radikalen beeinflusst wird. Insbesondere die thermische Zersetzung des Wasserstoffperoxids zu Hydroxyl-Radikalen begünstigt dabei die Methanumsetzung. Die Reaktionsflussanalysen aller Experimente zeigen, dass die Methanumsetzung hauptsächlich durch die Reaktion  $\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  erfolgt, bei der die OH-Radikale verbraucht werden. Über das gebildete  $\text{CH}_3$ -Radikal wird der direkte Methanol-Vorläufer  $\text{CH}_3\text{O}$  gebildet. An dieser Stelle spielt der Prozessdruck eine entscheidende Rolle. Je höher der Prozessdruck ist, desto mehr wird die Zersetzung von  $\text{CH}_3\text{O}$  zu  $\text{CH}_2\text{O}$  und  $\text{H}$  unterdrückt, da hierbei eine Molzunahme stattfindet. Die Methanolbildung erfolgt über die druckunabhängige Reaktion von  $\text{CH}_3\text{O}$  mit  $\text{CH}_4$ . Da  $\text{CH}_4$  im weiteren Verlauf als Reaktionspartner benötigt wird, wurden die Experimente bei  $\phi > 1$  durchgeführt. Bei höheren Reaktionstemperaturen wird die Bildung von  $\text{C}_2$ -Spezies über die Selbstrekombination des  $\text{CH}_3$ -Radikals zu  $\text{C}_2\text{H}_6$  begünstigt.

Die Zugabe von Ethan als Additiv in die Reaktionsmischung beeinflusst hauptsächlich die  $\text{C}_2$ -Chemie. Hierbei wird die Bildung von Ethen mit steigender Re-



---

aktionstemperatur begünstigt. In der  $C_1$ -Chemie konnten keine signifikanten Änderungen beobachtet werden. Ferner konnten durch Ethan als Additiv auch keine Änderungen bei der Reaktionsstarttemperatur erzielt werden. Des Weiteren steht Ethan in Konkurrenz zu Methan beim Verbrauch der wichtigen OH-Radikale bei der Startreaktion.

Experimente mit Propen als Additiv zeigen bereits bei niedrigeren Reaktionstemperaturen eine Verknüpfung der  $C_3$ - mit der  $C_1$ -Chemie. Dadurch werden dem Methan bei relativ niedrigen Reaktionstemperaturen reaktionsfähige Radikale zur Verfügung gestellt und die Ausbeuten an wichtigen Reaktionsprodukten wie Methanol, Formaldehyd oder Kohlenmonoxid deutlich erhöht. Auch bei den Experimenten mit Propen wird das Reaktionsnetzwerk durch die thermische Zersetzung des Wasserstoffperoxids zu den Hydroxyl-Radikalen begünstigt und durch die Startreaktion von Methan mit dem Hydroxyl-Radikal die globale Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Darüber hinaus wird mit steigender Propenkonzentration in der Reaktionsmischung die Reaktionsstarttemperatur um 50–100 K gesenkt.

Experimente mit DME als Additiv zeigen bereits bei niedrigen Reaktionstemperaturen eine hohe Reaktivität. Die Zersetzung des  $CH_3OCH_2$ -Radikals bildet bereits bei niedrigen Temperaturen wichtige Zwischenprodukte wie  $CH_3$  und  $CH_2O$  im Reaktionsnetzwerk. Auch bei den DME-Experimenten spielt das Wasserstoffperoxid eine wichtige Rolle. Bei niedrigen Reaktionstemperaturen wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die H-Abspaltung am Brennstoff bestimmt. Des Weiteren senkt DME als Additiv für die hier untersuchten Bedingungen die Reaktionsstarttemperatur um 105 K. Jedoch hat eine Erhöhung der DME-Konzentration in der Reaktionsmischung keinen weiteren Einfluss auf die Reaktionsstarttemperatur.

Die partielle Oxidation des Ethans wurde mit dem Mechanismus von Rasmussen et al. [37] untersucht, da der Mechanismus insbesondere die Ethanoxidation beinhaltet und mit Strömungsrohrreaktor-Experimenten validiert wurde. Die Startreaktion im Fall von Ethan erfolgt ebenfalls durch die H-Abspaltung mit dem OH-Radikal und ist zugleich der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt. Auch hier wird insbesondere die Bildung der  $C_2$ -Spezies begünstigt.

Die Experimente bei  $\phi = 2$  wurden detailliert mit Hilfe der Mechanismen von Burke et al. [153] und Zhao et al. [157] untersucht. DME als Additiv senkt die Reaktionsstarttemperatur hier um 206 K und die Ausbeuten an nutzbaren Chemikalien wie Methanol und Formaldehyd werden erhöht. Die experimentell bestimmten

Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur zeigen gute Übereinstimmungen bei den Hauptprodukten  $O_2$ , CO und  $H_2O$ . Der Verlauf der DME-Konzentration wird durch den Mechanismus von Zhao et al. besser erfasst. Wie in den Experimenten bei höheren Äquivalenzverhältnissen erfolgt der Methanumsatz überwiegend mit dem OH-Radikal.

Die Ergebnisse zeigen, dass angesichts der geringeren Reaktivität von Methan bei niedrigen Reaktionstemperaturen die Zugabe von Additiven in das Gasgemisch ein gangbarer Weg ist, um die Starttemperatur zu senken und die partielle Oxidation von Methan attraktiver für die Erzeugung von Basischemikalien zu machen. Des Weiteren stellen die Ergebnisse wertvolle Daten zur Validierung von Reaktionsmechanismen innerhalb der Forschergruppe FOR1993 dar und erzeugen zudem ein detailliertes Verständnis des Gesamtprozesses. Dadurch können die kinetischen Abläufe in Kolbenmaschinen noch besser vorhergesagt und der Gesamtprozess optimiert werden.

### Ausblick

Aus der Arbeit ergeben sich wissenschaftliche Fragestellungen, die in der fortführenden Forschung im Teilprojekt der Forschergruppe FOR1993 angegangen werden können. Ebenfalls können durch technische Verbesserungen der experimentelle Aufbau weiterentwickelt und die Durchführung der Experimente weiter optimiert werden.

Im Rahmen der technischen Verbesserungen kann die Druckregelung im Reaktor durch ein vollautomatisches Druckregelventil ersetzt werden. Dadurch können Druckschwankungen im Reaktor und folglich im Massenspektrometer reduziert werden. Des Weiteren kann durch geeignete Massenflussregler das stöchiometrische Verhältnis weiter erhöht werden, um das Spektrum der Experimente zur Validierung der Reaktionsmechanismen zu erweitern. Weiterhin können durch beschichtete Edelstahlrohre höhere Drücke bei den Experimenten realisiert werden, da hierbei auf die komplexe Kombination aus Quarzglas und Edelstahl verzichtet werden kann. Durch den Einsatz eines Verdampfers wären auch flüssige Additive wie z. B. Ethanol denkbar. Durch die Verwendung eines Gaschromatographen können die Produktgase parallel mit dem Massenspektrometer analysiert und verglichen werden. Dies sollte insbesondere bei den Spezies vorteilhaft sein, bei denen sich die Signale im Massenspektrometer überdecken, wodurch eine genaue Analyse erschwert wird.

Für eine präzise Beantwortung einiger wissenschaftlicher Fragestellungen sollten

---

die Kalibrationsfaktoren zur Berechnung der Molanteile überprüft werden, da sie mit großen Fehlern behaftet sind. Insbesondere Kalibrationsfaktoren, die anhand von Literaturwerten bestimmt wurden, weisen große Fehler auf. Darüber hinaus können mit Hilfe eines Verdampfers die Kalibrationsfaktoren von Wasser und Methanol bestimmt werden. Des Weiteren können Additive wie *n*-Heptan, die insbesondere die Reaktivität im Reaktionsnetzwerk erhöhen und relativ niedrige Reaktionsstarttemperaturen aufweisen, untersucht werden. Ebenfalls können weitere Erdgasbestandteile wie Propan oder Butan als Additiv eingesetzt werden und deren reaktionskinetisches Verhalten bei der Methanumsetzung untersucht werden. Eine gepulste Reaktionsführung bzw. eine gepulste Dosierung des Additivs könnte neue Reaktionspfade bei der Methanoxidation erschließen, die interessant für die Optimierung der Produktausbeuten sein könnten. Weiterhin sind auch Kombinationen verschiedener Additive denkbar. Hierzu kann dem Reaktionsgemisch eine Additivmischung, z. B. bestehend aus Propen und DME, zugegeben werden, um die Vorteile beider Additive zu nutzen. Mit Propen kann die C<sub>1</sub>-Chemie begünstigt und mit DME gleichzeitig die Reaktionsstarttemperatur erheblich gesenkt werden.

Durch das Gesamtkonzept der Forschergruppe FOR1993 wird eine vielversprechende Option verfolgt, bei der die Energieversorgung der Zukunft mit entsprechenden Maschinen optimal gewährleistet werden kann. Diese neue Technologie kann entscheidend dazu beitragen, die Energieressourcen optimal zu nutzen. Durch die Nutzung von erneuerbaren Energien können aus Erdgas exergetisch hochwertige Chemikalien hergestellt und zwischengespeichert werden. Dadurch kann beispielsweise die überschüssige Windenergie aus ökonomischer und ökologischer Sicht optimal genutzt werden.



# A Python-Skripte

Die Berechnung der Konzentrationsverläufe, Reaktionsfluss- und Sensitivitätsanalysen erfolgten in der Programmiersprache Python. Im folgenden werden die Python-Skripte exemplarisch für eine Reaktionstemperatur angegeben.

## A.1 Skript zur Berechnung der Molanteile

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Mon Jul 02 09:48:19 2012
@author: Fikri
"""

from Cantera import *
from Cantera.Reactor import *
from pylab import *
from Cantera import rxnpath
import math
import sys

#####
#                                     #
# Input Parameters                   #
#                                     #
#####

tc = 400.0

t = tc + 273.15
```

```
p = 600000.

length = 0.7                # tube length in m
D_Reak = 0.006              # tube diameter in m
area = 2.82743338823E-05    # cross sectional area in m^2

#Calculate the residence time
time1 = 1.336799726E-11*(tc**4) - 4.248730171E-08*(tc**3) +
        5.732579750E-05*(tc**2) - 4.363597913E-02*tc +
        2.245347437E+01
velocity = length/time1      # in m/s

cti_file = 'AramcoMech2.0.cti'
fOutN="16_05_24_Ar_CH4_O2_C2H6O_3_"+str(tc)+"_"+str(p/100000)+
      "bar_phi_20.csv"

# The PFR will be simulated by a chain of 'NReactors' stirred
# reactors.
NReactors = 1201.

# Decreased the time step by a factor of 100 to help convergence

rlen = length/(NReactors-1)

rvol = area * rlen

# import the gas model
gas = importPhase(cti_file, 'gas')

T0=273.15

# set the initial conditions
gas.set(T = T0, P = p, X = 'ch4:0.357142857142857,
                           o2:0.0357142857142857,
                           ch3och3:0.0107142857142857,
```

```

ar:0.596428571428571')

nsp = gas.nSpecies()
g_names = gas.speciesNames()
time0=time1*t/T0
Vdot0=rvol/time0

gas_density=gas.density()
mdot0=Vdot0*gas_density
gas_mw = gas.meanMolarMass()
V_ges = 0.28 # in SLM
n_ges = ((V_ges/(1000.*60.)) * 101325.) /
        (8.3145 * 273.15) # Total stream in mol/s

f=open(fOutN,"w")
print >> f, "Länge", "Zeit", "Verweilzeit",
          "Temperatur", "Druck", g_names

upstream_gas = Reservoir(gas, name = 'upstream_gas')
exhaust = Reservoir(gas)

t = 20. # in °C
tCC = t + 273.15

r0 = Reactor(contents = gas, energy = 'off', volume = 1.0e-4)
gas.set(T = tCC, P = p)
r = Reactor(contents = gas, energy = 'off', volume = rvol)

inlet1 = MassFlowController(upstream = upstream_gas,
                             downstream = r0, mdot = mdot0)

v0 = MassFlowController(upstream = r0, downstream = r,
                         mdot = mdot0)
sim0 = ReactorNet ([r0,])
sim0.advance(20.)

gas=r0.contents()

```

```
gas.set(T = tCC, P = p)
r = Reactor(contents = gas, energy = 'off', volume = rvol)

time = 0.
Verweilzeit = 0.
Temp = []
for n in range(NReactors):

    if 0. < (rlen*n) <= (0.05):
        # Reaktorabschnitt zwischen 0.0 und 0.05 m
        t = 3940.*rlen*n + 20.

    if 0.05 < (rlen*n) <= (0.1):
        # Reaktorabschnitt zwischen 0.05 und 0.1 m
        t = 3670.*rlen*n + 33.5

    if 0.1 < (rlen*n) <= (0.15):
        # Reaktorabschnitt zwischen 0.1 und 0.15 m
        t = 200.*rlen*n + 380.5

    if 0.15 < (rlen*n) <= (0.2):
        # Reaktorabschnitt zwischen 0.15 und 0.2 m
        t = 30.*rlen*n + 406.

    if 0.2 < (rlen*n) <= (0.25):
        # Reaktorabschnitt zwischen 0.2 und 0.25 m
        t = 20.*rlen*n + 408.

    if 0.25 < (rlen*n) <= (0.3):
        # Reaktorabschnitt zwischen 0.25 und 0.3 m
        t = 20.*rlen*n + 408.

    if 0.3 < (rlen*n) <= (0.35):
        # Reaktorabschnitt zwischen 0.3 und 0.35 m
        t = -20.*rlen*n + 420.
```



```

if 0.35 < (rlen*n) <= (0.4):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.35 und 0.4 m
    t = 0.*rlen*n + 413.

if 0.4 < (rlen*n) <= (0.45):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.4 und 0.45 m
    t = -20.*rlen*n + 421.

if 0.45 < (rlen*n) <= (0.5):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.45 und 0.5 m
    t = -30.*rlen*n + 425.5

if 0.5 < (rlen*n) <= (0.55):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.5 und 0.55 m
    t = -70.*rlen*n + 445.5

if 0.55 < (rlen*n) <= (0.6):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.55 und 0.6 m
    t = -2920.*rlen*n + 2013.

if 0.6 < (rlen*n) <= (0.65):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.6 und 0.65 m
    t = -2670.*rlen*n + 1863.

if 0.65 < (rlen*n) <= (0.7):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.65 und 0.7 m
    t = -1260.*rlen*n + 946.5

tCC = t + 273.15
dist = n*rlen * 1.0e3    # distance in mm
Temp.append(tCC)
Temp_mw = (Temp[n]+Temp[n-1])/2

dt = (p * (3.14159265358979/4) * D_Reak**2 * rlen) /
      (8.3145 * n_ges * Temp_mw)

```

```
gas.set(T = tCC, P = p)

r = Reactor(contents = gas, energy = 'off', volume = rvol)

upstream = Reservoir(gas, name = 'upstream')

downstream = Reservoir(gas, name = 'downstream')

v = Valve(upstream = r, downstream = downstream,
          Kv = 3.0e-6)

sim = ReactorNet([upstream, r, downstream])

time = dt
X=gas.moleFractions()
sim.advance(time)
X=gas.moleFractions()

gas=r.contents()
Verweilzeit = Verweilzeit + dt
print dist
writeCSV(f, [dist, time, Verweilzeit, r.temperature(),
            r.pressure()] + list(gas.moleFractions()))

time = 0.
dt = 0.

f.close()
```

## A.2 Skript für die Reaktionsflussanalysen

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Mon Jul 02 09:48:19 2012
@author: Fikri
"""

from Cantera import *
from Cantera.Reactor import *
from pylab import *
from Cantera import rxnpath
import math
import sys

#####
#                                     #
# Input Parameters                   #
#                                     #
#####

tc = 450.0

t = tc + 273.15

p = 600000.

length = 0.7                      # tube length in m
D_Reak = 0.006                    # tube diameter in m
area = 2.82743338823E-05          # cross sectional area in m^2

#Calculate the residence time
time1 = 1.336799726E-11*(tc**4) - 4.248730171E-08*(tc**3) +
        5.732579750E-05*(tc**2) - 4.363597913E-02*tc +
        2.245347437E+01
velocity = length/time1           # in m/s
```

```
cti_file = 'AramcoMech2.0.cti'
fOutN="16_07_27_Ar_CH4_O2_C2H6O_5_"+str(tc)+"_"+str(p/100000)+
      "bar_phi_20.csv"

# The PFR will be simulated by a chain of 'NReactors' stirred
# reactors.
NReactors = 1201.

# Decreased the time step by a factor of 100 to help convergence

rlen = length/(NReactors-1)

rvol = area * rlen

# import the gas model
gas = importPhase(cti_file, 'gas')

T0=273.15

# set the initial conditions
gas.set(T = T0, P = p, X = 'ch4:0.357142857142857,
                             o2:0.0357142857142857,
                             ch3och3:0.0178571428571429,
                             ar:0.589285714285714')

nsp = gas.nSpecies()
g_names = gas.speciesNames()
time0=time1*t/T0
Vdot0=rvol/time0

gas_density=gas.density()
mdot0=Vdot0*gas_density
gas_mw = gas.meanMolarMass()
V_ges = 0.28 # in SLM
n_ges = ((V_ges/(1000.*60.)) * 101325.) /
        (8.3145 * 273.15) # Total stream in mol/s
```

```
f=open(fOutN,"w")
print >> f, "Länge", "Zeit", "Verweilzeit",
        "Temperatur", "Druck", g_names

upstream_gas = Reservoir(gas, name = 'upstream_gas')
exhaust = Reservoir(gas)

t = 20.          # in °C
tCC = t + 273.15

r0 = Reactor(contents = gas, energy = 'off', volume = 1.0e-4)
gas.set(T = tCC, P = p)
r = Reactor(contents = gas, energy = 'off', volume = rvol)

inlet1 = MassFlowController(upstream = upstream_gas,
                             downstream = r0, mdot = mdot0)

v0 = MassFlowController(upstream = r0, downstream = r,
                         mdot = mdot0)
sim0 = ReactorNet ([r0,])
sim0.advance(20.)

gas=r0.contents()
gas.set(T = tCC, P = p)
r = Reactor(contents = gas, energy = 'off', volume = rvol)

time = 0.
Verweilzeit = 0.
Temp = []
for n in range(NReactors):

    if 0. < (rlen*n) <= (0.05):
        # Reaktorabschnitt zwischen 0.0 und 0.05 m
        t = 4660.*rlen*n +20.

    if 0.05 < (rlen*n) <= (0.1):
```

```
# Reaktorabschnitt zwischen 0.05 und 0.1 m
t = 4000.*rlen*n + 53.

if 0.1 < (rlen*n) <= (0.15):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.1 und 0.15 m
    t = 190.*rlen*n + 434.

if 0.15 < (rlen*n) <= (0.2):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.15 und 0.2 m
    t = 30.*rlen*n + 458.

if 0.2 < (rlen*n) <= (0.25):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.2 und 0.25 m
    t = 20.*rlen*n + 460.

if 0.25 < (rlen*n) <= (0.3):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.25 und 0.3 m
    t = 10.*rlen*n + 462.5

if 0.3 < (rlen*n) <= (0.35):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.3 und 0.35 m
    t = -10.*rlen*n + 468.5

if 0.35 < (rlen*n) <= (0.4):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.35 und 0.4 m
    t = -10.*rlen*n + 468.5

if 0.4 < (rlen*n) <= (0.45):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.4 und 0.45 m
    t = -20.*rlen*n + 472.5

if 0.45 < (rlen*n) <= (0.5):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.45 und 0.5 m
    t = -40.*rlen*n + 481.5

if 0.5 < (rlen*n) <= (0.55):
```

```

# Reaktorabschnitt zwischen 0.5 und 0.55 m
t = -100.*rlen*n + 511.5

if 0.55 < (rlen*n) <= (0.6):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.55 und 0.6 m
    t = -3570.*rlen*n + 2420.

if 0.6 < (rlen*n) <= (0.65):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.6 und 0.65 m
    t = -2790.*rlen*n + 1952.

if 0.65 < (rlen*n) <= (0.7):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.65 und 0.7 m
    t = -1390.*rlen*n + 1042.

tCC = t + 273.15
dist = n*rlen * 1.0e3    # distance in mm
Temp.append(tCC)
Temp_mw = (Temp[n]+Temp[n-1])/2

dt = (p * (3.14159265358979/4) * D_Reak**2 * rlen) /
      (8.3145 * n_ges * Temp_mw)

gas.set(T = tCC, P = p)

r = Reactor(contents = gas, energy = 'off', volume = rvol)

upstream = Reservoir(gas, name = 'upstream')

downstream = Reservoir(gas, name = 'downstream')

v = Valve(upstream = r, downstream = downstream,
          Kv = 3.0e-6)

sim = ReactorNet([upstream, r, downstream])

```

```
time = dt
X=gas.moleFractions()
sim.advance(time)
X=gas.moleFractions()
if n==330:
    d = rxnpath.PathDiagram(title = 'reaction path

                                bold_color = 'green', threshold=0.05)

    element = 'C'
    dot_file = 'rxnpath2.dot'
    img_file = 'rxnpath2.png'
    img_path = os.path.join(os.getcwd(), img_file)

    rxnpath.write(gas, element, dot_file, d)

    os.system('dot %s -Tpng -o%s -Gdpi=1000'
%(dot_file, img_file))

gas=r.contents()
Verweilzeit = Verweilzeit + dt
print dist
writeCSV(f, [dist, time, Verweilzeit, r.temperature(),
            r.pressure()] + list(gas.moleFractions()))

time = 0.
dt = 0.

f.close()
```



## A.3 Skript für die Sensitivitätsanalysen

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Mon Jul 02 09:48:19 2012
@author: Fikri
"""

from Cantera import *
from Cantera.Reactor import *
from pylab import *
from Cantera import rxnpath
import math
import sys

#####
#                                     #
# Input Parameters                 #
#                                     #
#####

tc = 500.0

t = tc + 273.15

p = 600000.

length = 0.7                # tube length in m
D_Reak = 0.006              # tube diameter in m
area = 2.82743338823E-05    # cross sectional area in m^2

# Calculate the residence time
time1 = 1.336799726E-11*(tc**4) - 4.248730171E-08*(tc**3) +
        5.732579750E-05*(tc**2) - 4.363597913E-02*tc +
        2.245347437E+01
velocity = length/time1     # in m/s
```

```
cti_file = 'AramcoMech2.0.cti'
fOutN="Sensitivitatsanalyse_"+str(tc)+".csv"

# The PFR will be simulated by a chain of 'NReactors' stirred
# reactors.
NReactors = 201.

# Decreased the time step by a factor of 100 to help convergence

rlen = length/(NReactors-1)

rvol = area * rlen

# import the gas model
gas = importPhase(cti_file, 'gas')

T0=273.15

# set the initial conditions
gas.set(T = T0, P = p, X = 'ch4:0.357142857142857,
                             o2:0.0357142857142857,
                             ch3och3:0.0178571428571429,
                             ar:0.589285714285714')

nsp = gas.nSpecies()
g_names = gas.speciesNames()
time0=time1*t/T0
Vdot0=rvol/time0

gas_density=gas.density()
mdot0=Vdot0*gas_density
gas_mw = gas.meanMolarMass()
V_ges = 0.28 # in SLM
n_ges = ((V_ges/(1000.*60.)) * 101325.) /
        (8.3145 * 273.15) # Total stream in mol/s

f=open(fOutN, "w")
```

```

print >> f, "Reaktion", "Max", "Min"

upstream_gas = Reservoir(gas, name = 'upstream_gas')
exhaust = Reservoir(gas)

t = 20.          # in °C
tCC = t + 273.15

r0 = Reactor(contents = gas, energy = 'off', volume = 1.0e-4)
gas.set(T = tCC, P = p)
r = Reactor(contents = gas, energy = 'off', volume = rvol)

inlet1 = MassFlowController(upstream = upstream_gas,
                             downstream = r0, mdot = mdot0)

v0 = MassFlowController(upstream = r0, downstream = r,
                         mdot = mdot0)
sim0 = ReactorNet ([r0,])
sim0.advance(20.)

gas=r0.contents()
time = 0.
Verweilzeit = 0.
Temp = []
np = NReactors
tim=zeros(np)
data = zeros([np,710], 'd')
for n in range(NReactors):

    if 0. < (rlen*n) <= (0.05):
        # Reaktorabschnitt zwischen 0.0 und 0.05 m
        t = 5060.*rlen*n +20.

    if 0.05 < (rlen*n) <= (0.1):
        # Reaktorabschnitt zwischen 0.05 und 0.1 m
        t = 4610.*rlen*n + 42.5

```

```
if 0.1 < (rlen*n) <= (0.15):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.1 und 0.15 m
    t = 170.*rlen*n + 486.5

if 0.15 < (rlen*n) <= (0.2):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.15 und 0.2 m
    t = 50.*rlen*n + 504.5

if 0.2 < (rlen*n) <= (0.25):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.2 und 0.25 m
    t = 30.*rlen*n + 508.5

if 0.25 < (rlen*n) <= (0.3):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.25 und 0.3 m
    t = 0.*rlen*n + 516.

if 0.3 < (rlen*n) <= (0.35):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.3 und 0.35 m
    t = 0.*rlen*n + 516.

if 0.35 < (rlen*n) <= (0.4):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.35 und 0.4 m
    t = -20.*rlen*n + 523.

if 0.4 < (rlen*n) <= (0.45):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.4 und 0.45 m
    t = -30.*rlen*n + 527.

if 0.45 < (rlen*n) <= (0.5):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.45 und 0.5 m
    t = -50.*rlen*n + 536.

if 0.5 < (rlen*n) <= (0.55):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.5 und 0.55 m
    t = -100.*rlen*n + 561.
```

```

if 0.55 < (rlen*n) <= (0.6):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.55 und 0.6 m
    t = -3970.*rlen*n + 2689.5

if 0.6 < (rlen*n) <= (0.65):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.6 und 0.65 m
    t = -2950.*rlen*n + 2077.5

if 0.65 < (rlen*n) <= (0.7):
    # Reaktorabschnitt zwischen 0.65 und 0.7 m
    t = -1670.*rlen*n + 1242.5

tCC = t + 273.15
dist = n*rlen * 1.0e3    # distance in mm
Temp.append(tCC)
Temp_mw = (Temp[n]+Temp[n-1])/2

dt = (p * (3.14159265358979/4) * D_Reak**2 * rlen) /
      (8.3145 * n_ges * Temp_mw)

gas.set(T = tCC, P = p)

r = Reactor(contents = gas, energy = 'off', volume = rvol)
r.addSensitivityReaction(reactions = range(710))

upstream = Reservoir(gas, name = 'upstream')

downstream = Reservoir(gas, name = 'downstream')

v = Valve(upstream = r, downstream = downstream,
Kv = 3.0e-6)

sim = ReactorNet([upstream, r, downstream])
sim.setTolerances(rtol = 1.0e-6, atol = 1.0e-15,
```

```
rtolsens = 1.0e-5, atolsens = 1.0e-5)

time = dt
X=gas.moleFractions()
sim.advance(time)
X=gas.moleFractions()
gas=r.contents()
tim[n]=Verweilzeit

Verweilzeit = Verweilzeit + dt
time = 0.
dt = 0.

print n
if n==52:
    # sensitivity of OH to reactions
    data[n,0] = sim.sensitivity('oh',0)
    data[n,1] = sim.sensitivity('oh',1)
    data[n,2] = sim.sensitivity('oh',2)
    data[n,3] = sim.sensitivity('oh',3)
    ...
    ...
    ...
    data[n,706] = sim.sensitivity('oh',706)
    data[n,707] = sim.sensitivity('oh',707)
    data[n,708] = sim.sensitivity('oh',708)
    data[n,709] = sim.sensitivity('oh',709)

MaxSens=[]
MinSens=[]
for k in range(710):
    print k, max(data[:,k]), min(data[:,k])
    writeCSV(f, [(k+1), max(data[:,k]), min(data[:,k])])
f.close()
```

# Literaturverzeichnis

- [1] R. G. Cranmore and E. Stanton, Modern Petroleum Technology, Volume 1 Upstream, In R. A. Dawe (Editor), Institute of Petroleum, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, England, (2000), Chapter 9: Natural Gas, 337–382.
- [2] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Erdgasversorgung in Deutschland, Berlin, (2016), <http://www.bmwi.de/>.
- [3] BP statistical review of world energy, BP, London, (2002), [www.bp.com/statistical-review](http://www.bp.com/statistical-review).
- [4] S. Thomas and R. A. Dawe, Review of ways to transport natural gas energy from countries which do not need the gas for domestic use, *Energy* **28**, (2003), 1461–1477.
- [5] R. G. Cranmore and E. Stanton, Modern Petroleum Technology, Volume 1 Upstream, In R. A. Dawe (Editor), Institute of Petroleum, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, England, (2000), Chapter 10: Transportation, 383–408.
- [6] N. D. Parkyns, C. I. Warburton and J. D. Wilson, Natural gas conversion to liquid fuels and chemicals: Where does it stand?, *Catalysis Today* **18**, (1993), 385–442.
- [7] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Power to Gas, Berlin, (2016), <http://www.bmwi.de/>.
- [8] W. A. Bone and R. V. Wheeler, LVIII.—The Slow Oxidation of Methane at Low Temperatures, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **81**, (1902), 535–548.
- [9] W. A. Bone and R. V. Wheeler, CV.—The Slow Oxidation of Methane at Low Temperatures. Part II, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **83**, (1903), 1074–1087.

- [10] D. M. Newitt and A. E. Haffner, The Formation of Methyl Alcohol and Formaldehyde in the Slow Combustion of Methane at High Pressures, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **134**, (1932), 591–604.
- [11] D. M. Newitt and J. B. Gardner, The Initial Formation of Alcohols During the Slow Combustion of Methane and Ethane at Atmospheric Pressure, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **154**, (1936), 329–335.
- [12] H. Pichler and R. Reder, Über die Bildung von Methylalkohol bei der partiellen Oxydation von Methan und Äthylen unter hohem Druck, *Angewandte Chemie* **46**, (1933), 161–165.
- [13] P. J. Wiezevich and P. K. Frolich, Direct Oxidation of Saturated Hydrocarbons at High Pressures, *Industrial & Engineering Chemistry* **26**, (1934), 267–276.
- [14] G. A. Luckett and B. Mile, The Formation of Methanol During the Gas-Phase Oxidation of Methane, *Combustion and Flame* **26**, (1976), 299–302.
- [15] R. G. W. Norrish and J. Wallace, The Reaction of Methane and Oxygen Sensitized by Nitrogen Peroxide. Part I. Thermal Ignition, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **145**, (1934), 307–321.
- [16] P. Ashmore and K. Preston, Sensitized ignitions of methane and oxygen, *Combustion and Flame* **11**, (1967), 125–134.
- [17] Bone and R. E. Allum, The Slow Combustion of Methane, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **134**, (1932), 578–591.
- [18] W. A. Bone, The Bakerian Lecture. The Combustion of Hydrocarbons, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **137**, (1932), 243–274.
- [19] R. G. W. Norrish, A Theory of the Combustion of Hydrocarbons, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **150**, (1935), 36–57.



- [20] E. H. Boomer and V. Thomas, The Oxidation of Methane at High Pressures: II. Experiments with Various Mixtures of Viking Natural Gas and Air, *Canadian Journal of Research* **15b**, (1937), 401–413.
- [21] F. Fischer and H. Tropsch, Über die Herstellung synthetischer Ölgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, *Brennstoff-Chemie* **4**, (1923), 276–285.
- [22] N. Semenov, Kinetics of Chain Reactions, *Chemical Reviews* **6**, (1929), 347–379.
- [23] C. N. Hinshelwood, Kinetics of Chemical Change, *The Clarendon Press, Oxford* (1926).
- [24] H. D. Gesser, N. R. Hunter and C. B. Prakash, The direct conversion of methane to methanol by controlled oxidation, *Chemical Reviews* **85**, (1985), 235–244.
- [25] N. R. Hunter, H. D. Gesser, L. A. Morton, P. S. Yarlagadda and D. Fung, Methanol formation at high pressure by the catalyzed oxidation of natural gas and by the sensitized oxidation of methane, *Applied Catalysis* **57**, (1990), 45–54.
- [26] W. Feng, F. C. Knopf and K. M. Dooley, Effects of pressure, third bodies, and temperature profiling on the noncatalytic partial oxidation of methane, *Energy & Fuels* **8**, (1994), 815–822.
- [27] J. L. Lott and C. M. Sliepcevich, Partial Oxidation of Methane at High Pressures, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **6**, (1967), 67–74.
- [28] P. S. Yarlagadda, L. A. Morton, N. R. Hunter and H. D. Gesser, Direct conversion of methane to methanol in a flow reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **27**, (1988), 252–256.
- [29] R. Burch, G. D. Squire and S. C. Tsang, Direct conversion of methane into methanol, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **85**, (1989), 3561–3568.
- [30] D. W. Rytz and A. Baiker, Partial oxidation of methane to methanol in a flow reactor at elevated pressure, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **30**, (1991), 2287–2292.

- [31] D. J. Thomas, R. Willi and A. Baiker, Partial Oxidation of Methane: The Role of Surface Reactions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **31**, (1992), 2272–2278.
- [32] J. W. Chun and R. G. Anthony, Catalytic oxidations of methane to methanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **32**, (1993), 259–263.
- [33] P. S. Casey, T. McAllister and K. Foger, Selective Oxidation of Methane to Methanol at High Pressures, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **33**, (1994), 1120–1125.
- [34] K. Omata, N. Fukuoka and K. Fujimoto, Methane Partial Oxidation to Methanol. 1. Effects of Reaction Conditions and Additives, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **33**, (1994), 784–789.
- [35] A. S. Chellappa, S. Fuangfoo and D. S. Viswanath, Homogeneous Oxidation of Methane to Methanol: Effect of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> at High Oxygen Conversions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **36**, (1997), 1401–1409.
- [36] Q. Zhang, D. He, J. Li, B. Xu, Y. Liang and Q. Zhu, Comparatively high yield methanol production from gas phase partial oxidation of methane, *Applied Catalysis A: General* **224**, (2002), 201–207.
- [37] C. L. Rasmussen and P. Glarborg, Direct Partial Oxidation of Natural Gas to Liquid Chemicals: Chemical Kinetic Modeling and Global Optimization, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **47**, (2008), 6579–6588.
- [38] S. Cao, D. Wang and T. Wang, Simulation of partial oxidation of natural gas with detailed chemistry: Influence of addition of H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, *Chemical Engineering Science* **65**, (2010), 2608–2618.
- [39] M. H. Morsy, Modeling study on the production of hydrogen/syngas via partial oxidation using a homogeneous charge compression ignition engine fueled with natural gas, *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, (2014), 1096–1104.
- [40] T. J. Hall, J. S. Hargreaves, G. J. Hutchings, R. W. Joyner and S. H. Taylor, Catalytic synthesis of methanol and formaldehyde by partial oxidation of methane, *Fuel Processing Technology* **42**, (1995), 151–178.
- [41] K. Otsuka and Y. Wang, Direct conversion of methane into oxygenates, *Applied Catalysis A: General* **222**, (2001), 145–161.

- [42] S. H. Taylor, J. S. Hargreaves, G. J. Hutchings, R. W. Joyner and C. W. Lembacher, The partial oxidation of methane to methanol, *Catalysis Today* **42**, (1998), 217–224.
- [43] R. G. Herman, Q. Sun, C. Shi, K. Klier, C.-B. Wang, H. Hu, I. E. Wachs and M. M. Bhasin, Development of active oxide catalysts for the direct oxidation of methane to formaldehyde, *Catalysis Today* **37**, (1997), 1–14.
- [44] N. R. Foster, Direct catalytic oxidation of methane to methanol – a review, *Applied Catalysis* **19**, (1985), 1–11.
- [45] R. Pitchai and K. Klier, Partial Oxidation of Methane, *Catalysis Reviews* **28**, (1986), 13–88.
- [46] M. J. Brown and N. D. Parkyns, Progress in the partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde, *Catalysis Today* **8**, (1991), 305–335.
- [47] G. A. Foulds and B. F. Gray, Homogeneous gas-phase partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde, *Fuel Processing Technology* **42**, (1995), 129–150.
- [48] V. S. Arutyunov, V. Y. Basevich and V. I. Vedeneev, Modern State of Direct High Pressure Partial Oxidation of Natural Gas to Methanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **34**, (1995), 4238–4243.
- [49] H. D. Gesser and N. R. Hunter, A review of C-1 conversion chemistry, *Catalysis Today* **42**, (1998), 183–189.
- [50] J. C. Mackie, Partial Oxidation of Methane: The Role of the Gas Phase Reactions, *Catalysis Reviews* **33**, (1991), 169–240.
- [51] R. Brockhaus and H.-J. Franke, Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus Formaldehyd und Methanol durch partielle Oxidation, Deutsches Patent, DE2743113A1, (1979).
- [52] R. Brockhaus and H.-J. Franke, Process for the manufacture of mixtures of formaldehyde and methanol by partial oxidation of methane, US Patent, US4243613A, (1979).
- [53] G. König, Verfahren zur Herstellung von Methanol durch katalytische Oxydation von Methan, Deutsches Patent, DE3101024A1, (1982).

- [54] H. D. Gesser, N. R. Hunter and L. Morton, Direct conversion of natural gas to methanol by controlled oxidation, US Patent, US4618732A, (1986).
- [55] R. Lødeng, O. A. Lindvåg, P. Søraker, P. T. Roterud and O. T. Onsager, Experimental and Modeling Study of the Selective Homogeneous Gas Phase Oxidation of Methane to Methanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **34**, (1995), 1044–1059.
- [56] J. Kuo, C. T. Kresge and R. E. Palermo, Evaluation of direct methane conversion to higher hydrocarbons and oxygenates, *Catalysis Today* **4**, (1989), 463–470.
- [57] J.-P. Lange and P. Tijm, Processes for converting methane to liquid fuels: Economic screening through energy management, *Chemical Engineering Science* **51**, (1996), 2379–2387.
- [58] J. H. Edwards and N. R. Foster, The Potential for Methanol Production from Natural Gas by Direct Catalytic Partial Oxidation, *Fuel Science and Technology International* **4**, (1986), 365–390.
- [59] A. B. Bendtsen, P. Glarborg and K. I. Dam-Johansen, Low temperature oxidation of methane: the influence of nitrogen oxides, *Combustion Science and Technology* **151**, (2000), 31–71.
- [60] P. Glarborg and Line L. B. Bentzen, Chemical Effects of a High CO<sub>2</sub> Concentration in Oxy-Fuel Combustion of Methane, *Energy & Fuels* **22**, (2008), 291–296.
- [61] C. L. Rasmussen, J. G. Jakobsen and P. Glarborg, Experimental measurements and kinetic modeling of CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> conversion at high pressure, *International Journal of Chemical Kinetics* **40**, (2008), 778–807.
- [62] C. L. Rasmussen, A. E. Rasmussen and P. Glarborg, Sensitizing effects of NO<sub>x</sub> on CH<sub>4</sub> oxidation at high pressure, *Combustion and Flame* **154**, (2008), 529–545.
- [63] S. Gersen, A. V. Mokhov, J. H. Darneveil, H. B. Levinsky and P. Glarborg, Ignition-promoting effect of NO<sub>2</sub> on methane, ethane and methane/ethane mixtures in a rapid compression machine, *Proceedings of the Combustion Institute* **33**, (2011), 433–440.

- 
- [64] V. S. Arutyunov, V. M. Rudakov, V. I. Savchenko, E. V. Sheverdenkin, O. G. Sheverdenkina and A. Y. Zheltyakov, Partial Alkane Oxidation Kinetics at High Pressures: Methane Oxidation in Stainless Steel and Quartz Reactors, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* **36**, (2002), 472–476.
- [65] C. L. Rasmussen, J. Hansen, P. Marshall and P. Glarborg, Experimental measurements and kinetic modeling of CO/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> conversion at high pressure, *International Journal of Chemical Kinetics* **40**, (2008), 454–480.
- [66] C. L. Rasmussen, K. H. Wassard, K. Dam-Johansen and P. Glarborg, Methanol oxidation in a flow reactor: Implications for the branching ratio of the CH<sub>3</sub>OH+OH reaction, *International Journal of Chemical Kinetics* **40**, (2008), 423–441.
- [67] J. G. Lopez, C. L. Rasmussen, M. U. Alzueta, Y. Gao, P. Marshall and P. Glarborg, Experimental and kinetic modeling study of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> oxidation at high pressure, *Proceedings of the Combustion Institute* **32**, (2009), 367–375.
- [68] H. Schwarz, M. Geske, C. Franklin Goldsmith, R. Schlögl and R. Horn, Fuel-rich methane oxidation in a high-pressure flow reactor studied by optical-fiber laser-induced fluorescence, multi-species sampling profile measurements and detailed kinetic simulations, *Combustion and Flame* **161**, (2014), 1688–1700.
- [69] M. Köhler, P. Oßwald, H. Xu, T. Kathrotia, C. Hasse and U. Riedel, Speciation data for fuel-rich methane oxy-combustion and reforming under prototypical partial oxidation conditions, *Chemical Engineering Science* **139**, (2016), 249–260.
- [70] J. W. Chun and R. G. Anthony, Partial oxidation of methane, methanol, and mixtures of methane and methanol, methane and ethane, and methane, carbon dioxide, and carbon monoxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **32**, (1993), 788–795.
- [71] V. S. Arutyunov, V. Basevich, V. Vedeneev, Y. Parfenov, O. Sokolov and V. Leonov, Oxidation of methane-ethane mixtures into alcohols under enhanced pressures, *Catalysis Today* **42**, (1998), 241–245.

- [72] P. Dagaut and A. Nicolle, Experimental study and detailed kinetic modeling of the effect of exhaust gas on fuel combustion: mutual sensitization of the oxidation of nitric oxide and methane over extended temperature and pressure ranges, *Combustion and Flame* **140**, (2005), 161–171.
- [73] P. Dagaut and G. Dayma, Mutual sensitization of the oxidation of nitric oxide and a natural gas blend in a JSR at elevated pressure: experimental and detailed kinetic modeling study, *The Journal of Physical Chemistry A* **110**, (2006), 6608–6616.
- [74] F. Sen, T. Kasper, U. Bergmann, R. Hegner and B. Atakan, Partial Oxidation of Methane at Elevated Pressures and Effects of Propene and Ethane as Additive: Experiment and Simulation, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **229**, (2015), 955–976.
- [75] F. Sen, B. Shu, T. Kasper, J. Herzler, O. Welz, M. Fikri, B. Atakan, C. Schulz, Shock tube and plug flow reactor study of the oxidation of fuel-rich  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ -mixtures enhanced with additives, *Combustion and Flame* **169**, (2016), 307–320.
- [76] B. Atakan, Gas turbines for polygeneration? A thermodynamic investigation of a fuel rich gas turbine cycle, *International Journal of Thermodynamics* **14**, (2011), 185–192.
- [77] G. A. Karim and I. Wierzbza, The production of hydrogen through the uncatalyzed partial oxidation of methane in an internal combustion engine, *International Journal of Hydrogen Energy* **33**, (2008), 2105–2110.
- [78] Y. C. Yang, M. S. Lim and Y. N. Chun, The syngas production by partial oxidation using a homogeneous charge compression ignition engine, *Fuel Processing Technology* **90**, (2009), 553–557.
- [79] A. B. Stiles, Methanol, past, present, and speculation on the future, *AIChE Journal* **23**, (1977), 362–375.
- [80] J. Zaman, Oxidative processes in natural gas conversion, *Fuel Processing Technology* **58**, (1999), 61–81.
- [81] D. R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, <http://www.hbcpnetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, Florida, (2005).

- [82] O. T. Onsager, R. Lødeng, P. Søraker, A. Anundskaas and B. Helleborg, The homogeneous gas phase oxidation of methane and the retarding effect of basic/inert surfaces, *Catalysis Today* **4**, (1989), 355–363.
- [83] V. I. Vedeneev, V. S. Arutyunov, V. Basevich, M. Goldenberg, M. A. Teitelboim and N. Krymov, Role of pressure in homogeneous and/or catalytic oxidation of methane, *Catalysis Today* **21**, (1994), 527–532.
- [84] V. S. Arutyunov, The role of pressure in partial oxidation of methane, *Russian Chemical Bulletin* **51**, (2002), 2170–2175.
- [85] V. Arutyunov, Low-scale direct methane to methanol – Modern status and future prospects, *Catalysis Today* **215**, (2013), 243–250.
- [86] G. N. Kastanas, G. A. Tsigdinos and J. Schwank, Effect of small amounts of ethane on the selective oxidation of methane over silicic acid and quartz glass surfaces, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1988), 1298–1300.
- [87] K. Hjuler, P. Glarborg and K. Dam-Johansen, Mutually Promoted Thermal Oxidation of Nitric Oxide and Organic Compounds, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **34**, (1995), 1882–1888.
- [88] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes and E. Kinoshita, The potential of dimethyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review, *Fuel* **87**, (2008), 1014–1030.
- [89] D. Cipolat, Analysis of energy release and NO<sub>x</sub> emissions of a CI engine fuelled on diesel and DME, *Applied Thermal Engineering* **27**, (2007), 2095–2103.
- [90] S. L. Fischer, F. L. Dryer and H. J. Curran, The reaction kinetics of dimethyl ether. I: High-temperature pyrolysis and oxidation in flow reactors, *International Journal of Chemical Kinetics* **32**, (2000), 713–740.
- [91] S. S. Yoon, D. H. Anh and S. H. Chung, Synergistic effect of mixing dimethyl ether with methane, ethane, propane, and ethylene fuels on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation, *Combustion and Flame* **154**, (2008), 368–377.
- [92] M. E. Karpuk, J. D. Wright, J. L. Dippo and D. E. Jantzen, Dimethyl Ether as an Ignition Enhancer for Methanol-Fueled Diesel Engines, *SAE Technical Paper Series* 902155, (1991).

- [93] S. Sato, D. Yamashita and N. Iida, Influence of the fuel compositions on the homogeneous charge compression ignition combustion, *International Journal of Engine Research* **9**, (2008), 123–148.
- [94] T. Amano and F. L. Dryer, Effect of dimethyl ether, NO<sub>x</sub>, and ethane on CH<sub>4</sub> oxidation: High pressure, intermediate-temperature experiments and modeling, *Symposium (International) on Combustion* **27**, (1998), 397–404.
- [95] Z. Chen, X. Qin, Y. Ju, Z. Zhao, M. Chaos and F. L. Dryer, High temperature ignition and combustion enhancement by dimethyl ether addition to methane-air mixtures, *Proceedings of the Combustion Institute* **31**, (2007), 1215–1222.
- [96] C. Tang, L. Wei, J. Zhang, X. Man and Z. Huang, Shock Tube Measurements and Kinetic Investigation on the Ignition Delay Times of Methane/Dimethyl Ether Mixtures, *Energy & Fuels* **26**, (2012), 6720–6728.
- [97] A. Burcat and K. Radhakrishnan, High temperature oxidation of propene, *Combustion and Flame* **60**, (1985), 157–169.
- [98] C. K. Westbrook and W. J. Pitz, A Comprehensive Chemical Kinetic Reaction Mechanism for Oxidation and Pyrolysis of Propane and Propene, *Combustion Science and Technology* **37**, (2007), 117–152.
- [99] S. G. Davis, C. K. Law and H. Wang, Propene pyrolysis and oxidation kinetics in a flow reactor and laminar flames, *Combustion and Flame* **119**, (1999), 375–399.
- [100] T. Le Cong, E. Bedjanian and P. Dagaut, Oxidation of Ethylene and Propene in the Presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O: Experimental and Detailed Kinetic Modeling Study, *Combustion Science and Technology* **182**, (2010), 333–349.
- [101] S. M. Burke, W. Metcalfe, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, F. M. Haas, J. Santner, F. L. Dryer and H. J. Curran, An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 1: Speciation measurements in jet-stirred and flow reactors, *Combustion and Flame* **161**, (2014), 2765–2784.
- [102] P. Dagaut, M. Cathonnet and J. C. Boettner, Experimental study and kinetic modeling of propene oxidation in a jet stirred flow reactor, *The Journal of Physical Chemistry* **92**, (1988), 661–671.



- [103] S. Mahajan, W. R. Menzies and L. F. Albright, Partial Oxidation of Light Hydrocarbons. 1. Major Differences Noted in Various Tubular Reactors, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **16**, (1977), 271–274.
- [104] L. A. Morton, H. D. Cesser and N. R. Hunter, The Partial Oxidation of CH<sub>4</sub> to CH<sub>3</sub>OH at high Pressure in a Packed Reactor, *Fuel Science and Technology International* **9**, (2007), 913–933.
- [105] S. Ozturk, I. Onal and S. Senkan, Partial Oxidation of Methane on the SiO<sub>2</sub> Surface – A Quantum Chemical Study, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **39**, (2000), 250–258.
- [106] G. N. Kastanas, G. A. Tsigdinos and J. Schwank, Selective oxidation of methane over vycor glass, quartz glass and various silica, magnesia and alumina surfaces, *Applied Catalysis* **44**, (1988), 33–51.
- [107] M. E. Nordberg, Properties of some Vycor-Brand Glasses\*, *Journal of the American Ceramic Society* **27**, (1944), 299–305.
- [108] J. Warnatz, U. Maas and R. W. Dibble, Verbrennung, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 3. Auflage, (2001).
- [109] K.H. Homann, Reaktionskinetik, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Band IV, (1975).
- [110] M. Bearns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, U. Onken, R. Palkovits and A. Renken, Technische Chemie, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2. Auflage, (2013).
- [111] S. H. Robertson, P. W. Seakins and M. J. Pilling, Comprehensive Chemical Kinetics, Elsevier, (1997), Chapter 2: Elementary reactions, 125–234.
- [112] F. A. Lindemann, S. Arrhenius, I. Langmuir, N. R. Dhar, J. Perrin and W. C. McC. Lewis, Discussion on "The radiation theory of chemical action", *Transactions of the Faraday Society* **17**, (1922), 598–602.
- [113] J. Troe, Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. I. Strong Collision Rate Constants, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **87**, (1983), 161–169.

- [114] R. G. Gilbert, K. Luther and J. Troe, Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. II. Weak Collision Rate Constants, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **87**, (1983), 169–177.
- [115] J. H. Gross, Massenspektrometrie, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, (2013).
- [116] J. T. Watson and O. D. Sparkman, Introduction to Mass Spectrometry, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 4. Edition, (2007).
- [117] E. Akyildiz, Entwicklung einer Methode zur in-situ Flugzeit-massenspektrometrischen Untersuchung des Hochtemperatur-Wachstums von Siliziumkarbid, Dissertation Universität Duisburg-Essen, Duisburg, (2015).
- [118] U. Boesl, R. Zimmermann and H. Nagel, Analytiker-Taschenbuch, In H. Günzler (Haupt Herausgeber), Springer Verlag, Berlin Heidelberg, Band 19, (1998), Kapitel: II. Methoden, 163–213.
- [119] B. A. Mamyrin, Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects), *International Journal of Mass Spectrometry* **206**, (2001), 251–266.
- [120] W. C. Wiley and I. H. McLaren, Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution, *Review of Scientific Instruments* **26**, (1955), 1150–1157.
- [121] T. Kasper, U. Struckmeier, P. Oßwald and K. Kohse-Höinghaus, Structure of a stoichiometric propanal flame at low pressure, *Proceedings of the Combustion Institute* **32**, (2009), 1285–1292.
- [122] T. Kasper, P. Oßwald, U. Struckmeier, K. Kohse-Höinghaus, C. A. Taatjes, J. Wang, T. A. Cool, M. E. Law, A. Morel and P. R. Westmoreland, Combustion chemistry of the propanol isomers – investigated by electron ionization and VUV-photoionization molecular-beam mass spectrometry, *Combustion and Flame* **156**, (2009), 1181–1201.
- [123] J. C. Biordi, Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames, *Progress in Energy and Combustion Science* **3**, (1977), 151–173.
- [124] T. Kasper, Molekularstrahlmassenspektrometrie zur Analytik in Flammen oxygenierter Brennstoffe, Dissertation Universität Bielefeld, Bielefeld, (2006).

- [125] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W.G. Mallard, S. A. Kafafi, H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner and J. T. Herron, Ion Energetics Data in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, (<http://webbook.nist.gov>), (2016).
- [126] W. L. Fitch and A. D. Sauter, Calculation of relative electron impact total ionization cross sections for organic molecules, *Analytical Chemistry* **55**, (1983), 832–835.
- [127] F. Vietmeyer, Electron transfer rates in coupled semiconductor systems, Diplomarbeit Universität Bielefeld, Bielefeld, (2009).
- [128] U. Struckmeier, Experimentelle Untersuchungen zur homogenisierten Nieder-temperaturverbrennung, Dissertation Universität Bielefeld, Bielefeld, (2009).
- [129] K. Hertwig and L. Martens, Chemische Verfahrenstechnik: Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 2. überarb. Auflage, (2012).
- [130] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, Transport phenomena, John Wiley & Sons, Ltd., New York u.a., 2. Edition, (2007).
- [131] C. F. Curtiss and J. O. Hirschfelder, Transport Properties of Multicomponent Gas Mixtures, *The Journal of Chemical Physics* **17**, (1949), 550–555.
- [132] J. E. Jones, On the Determination of Molecular Fields. I. From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **106**, (1924), 441–462.
- [133] J. E. Jones, On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **106**, (1924), 463–477.
- [134] C. R. Wilke, A Viscosity Equation for Gas Mixtures, *The Journal of Chemical Physics* **18**, (1950), 517–519.
- [135] J. O. Hirschfelder, R. B. Bird and E. L. Spotz, The Transport Properties of Gases and Gaseous Mixtures. II, *Chemical Reviews* **44**, (1949), 205–231.

- [136] L. Monchick and E. A. Mason, Transport Properties of Polar Gases, *The Journal of Chemical Physics* **35**, (1961), 1676–1697.
- [137] P. D. Neufeld, A. R. Janzen and R. A. Aziz, Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Collision Integrals  $\Omega^{(l,s)*}$  for the Lennard-Jones (12-6) Potential, *The Journal of Chemical Physics* **57**, (1972), 1100–1102.
- [138] O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Sons, Inc., New York u.a., 3. Edition, (2007).
- [139] G. Taylor, Dispersion of Soluble Matter in Solvent Flowing Slowly through a Tube, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **219**, (1953), 186–203.
- [140] R. Aris, On the Dispersion of a Solute in a Fluid Flowing through a Tube, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **235**, (1956), 67–77.
- [141] D. G. Goodwin, H. K. Moffat and R. L. Speth, Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes, <http://www.cantera.org>, Version 1.5.4, (2004).
- [142] A. Burcat and B. Ruscic, Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables, Report TAE960, Argonne National Laboratory, Technion Israel Institute of Technology, (2005).
- [143] F. J. Zeleznik and S. Gordon, A General IBM704 or 7090 Computer program for Computation of Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance and Chapman-Jouguet Detonations, NASA TN-D 1454, (1962).
- [144] B. J. McBride, S. Heibel, J. G. Ehlers and S. Gordon, Thermodynamic Properties to 6000 K for 210 Substances Involving the First 18 Elements. NASA-SP-3001, (1963).
- [145] V. Aranda, J. M. Christensen, M. U. Alzueta, P. Glarborg, S. Gersen, Y. Gao and P. Marshall, Experimental and Kinetic Modeling Study of Methanol Ignition and Oxidation at High Pressure, *International Journal of Chemical Kinetics* **45**, (2013), 283–294.

- [146] V. I. Vedeneev, Y. M. Goldenberg, N. I. Gorban, M. A. Teitel'boim. Quantitative model of the oxidation of methane at high pressures. 1. Description of model, *Kinetics and Catalysis* **29**, (1988), 1–8.
- [147] V. I. Vedeneev, O. V. Krylov, V. S. Arutyunov, V. Basevich, M. Goldenberg and M. A. Teitel'boim, The role of initiation in oxidative coupling of methane, *Applied Catalysis A: General* **127**, (1995), 51–63.
- [148] H. Wang, X. You, A. V. Joshi, S. G. Davis, A. Laskin, F. Egolfopoulos and C. K. Law, USC Mech Version II, High-Temperature Combustion Reaction Model of H<sub>2</sub>/CO/C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Compounds, [http://ignis.usc.edu/USC-Mech-\\_II.htm](http://ignis.usc.edu/USC-Mech-_II.htm), May (2007).
- [149] S. G. Davis, A. V. Joshi, H. Wang and F. Egolfopoulos, An optimized kinetic model of H<sub>2</sub>/CO combustion, *Proceedings of the Combustion Institute* **30**, (2005), 1283–1292.
- [150] G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner, V. V. Lissianski, and Z. Qin, [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
- [151] H. Wang, A. Laskin, Optimization of a Comprehensive Detailed Chemical Kinetic Model for Simulating High-Speed Propulsion, Progress Report, University of Delaware.
- [152] A. Laskin, H. Wang and C. K. Law, Detailed kinetic modeling of 1,3-butadiene oxidation at high temperatures, *International Journal of Chemical Kinetics* **32**, (2000), 589–614.
- [153] U. Burke, K. P. Somers, P. O'Toole, C. M. Zinner, N. Marquet, G. Bourque, E. L. Petersen, W. K. Metcalfe, Z. Serinyel and H. J. Curran, An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures, *Combustion and Flame* **162**, (2015), 315–330.
- [154] W. K. Metcalfe, S. M. Burke, S. S. Ahmed and H. J. Curran, A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> Hydrocarbon and Oxygenated Fuels, *International Journal of Chemical Kinetics* **45**, (2013), 638–675.

- [155] K. Yasunaga, F. Gillespie, J. M. Simmie, H. J. Curran, Y. Kuraguchi, H. Hoshikawa, M. Yamane and Y. Hidaka, A multiple shock tube and chemical kinetic modeling study of diethyl ether pyrolysis and oxidation, *The Journal of Physical Chemistry A* **114**, (2010), 9098–9109.
- [156] K. Yasunaga, J. M. Simmie, H. J. Curran, T. Koike, O. Takahashi, Y. Kuraguchi and Y. Hidaka, Detailed chemical kinetic mechanisms of ethyl methyl, methyl *tert*-butyl and ethyl *tert*-butyl ethers: The importance of uni-molecular elimination reactions, *Combustion and Flame* **158**, (2011), 1032–1036.
- [157] Z. Zhao, M. Chaos, A. Kazakov and F. L. Dryer, Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of dimethyl ether, *International Journal of Chemical Kinetics* **40**, (2008), 1–18.
- [158] A. Ditmann, Auswertung massenspektrometrischer Messungen an einem Strömungsreaktor, Bachelorarbeit Universität Duisburg-Essen, Duisburg, (2014).
- [159] S. Haferkamp, Untersuchung der homogenen partiellen Oxidation von Methan und die Auswirkung von Dimethylether als Additiv, Masterarbeit Universität Duisburg-Essen, Düsseldorf, (2015).
- [160] D. Pagani, D. Livio, A. Donazzi, M. Maestri, A. Beretta, G. Groppi and P. Forzatti, A Kinetic Investigation of the Catalytic Partial Oxidation of Propylene over a Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **53**, (2014), 1804–1815.
- [161] P. Dagaut, J.-C. Boettner and M. Cathonnet, Methane Oxidation: Experimental and Kinetic Modeling Study, *Combustion Science and Technology* **77**, (1991), 127–148.
- [162] J. A. Miller and S. J. Klippenstein, The reaction between ethyl and molecular oxygen II: Further analysis, *International Journal of Chemical Kinetics* **33**, (2001), 654–668.
- [163] C. Kappel, K. Luther and J. Troe, Shock wave study of the unimolecular dissociation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in its falloff range and of its secondary reactions, *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**, (2002), 4392–4398.
- [164] I. Spreine, Untersuchungen zur Adsorption von Propen und Reaktion mit Sauerstoff auf der Au(100)\*(1 × 2)-Oberfläche, Dissertation Freie Universität Berlin, Berlin, (2012).

- 
- [165] Z. H. Lodhi and R. W. Walker, Decomposition of 4,4-dimethylpent-1-ene in the presence of oxygen between 400 and 500 °C: Oxidation chemistry of allyl radicals, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **87**, (1991), 681–689.
- [166] C. F. Goldsmith, S. J. Klippenstein and W. H. Green, Theoretical rate coefficients for allyl+HO<sub>2</sub> and allyloxy decomposition, *Proceedings of the Combustion Institute* **33**, (2011), 273–282.
- [167] F. Herrmann, P. Oßwald and K. Kohse-Höinghaus, Mass spectrometric investigation of the low-temperature dimethyl ether oxidation in an atmospheric pressure laminar flow reactor, *Proceedings of the Combustion Institute* **34**, (2013), 771–778.
- [168] W. B. Lowry, Z. Serinyel, M. C. Krejci, H. J. Curran, G. Bourque and E. L. Petersen, Effect of methane-dimethyl ether fuel blends on flame stability, laminar flame speed, and Markstein length, *Proceedings of the Combustion Institute* **33**, (2011), 929–937.
- [169] H. J. Curran, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, P. Dagaut, J.-C. Boettner and M. Cathonnet, A wide range modeling study of dimethyl ether oxidation, *International Journal of Chemical Kinetics* **30**, (1998), 229–241.
- [170] S. A. Carr, T. J. Still, M. A. Blitz, A. J. Eskola, M. J. Pilling, P. W. Seakins, R. J. Shannon, B. Wang and S. H. Robertson, Experimental and theoretical study of the kinetics and mechanism of the reaction of OH radicals with dimethyl ether, *The journal of physical chemistry A* **117**, (2013), 11142–11154.
- [171] H. Guo, W. Sun, F. M. Haas, T. Farouk, F. L. Dryer and Y. Ju, Measurements of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in low temperature dimethyl ether oxidation, *Proceedings of the Combustion Institute* **34**, (2013), 573–581.
- [172] L. N. Krasnoperov and J. V. Michael, Shock Tube Studies Using a Novel Multipass Absorption Cell: Rate Constant Results For OH+H<sub>2</sub> and OH+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, *The Journal of Physical Chemistry A* **108**, (2004), 5643–5648.
- [173] R. Atkinson, Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **26**, (1997), 215–290.





# Eigene Publikationen

Teile dieser Arbeit sind bisher in folgender Form veröffentlicht worden.

## Artikel:

- [1] F. Sen, T. Kasper, U. Bergmann, B. Atakan, Methane conversion at elevated pressures and effects of propene as additive: Experiment and Simulation, *Proceedings of the European Combustion Meeting-2013*, Paper P2-10, June 25–28, (2013), Lund, Schweden, ISBN 978-91-637-2150-2.
- [2] F. Sen, T. Kasper, U. Bergmann, B. Atakan, Modellierung und Experimente zur partiellen Oxidation von Methan unter erhöhtem Druck und die Auswirkung von Additiven, 26. Deutscher Flammentag, *VDI-Berichte* **2161**, (2013), Duisburg, Deutschland, 537–546, ISBN 978-3-18-092161-7.
- [3] F. Sen, T. Kasper, S. Haferkamp, U. Bergmann, B. Atakan, Comparison of the activating effect of dimethyl ether and propene on the homogeneous partial oxidation of methane, *Proceedings of the European Combustion Meeting-2015*, Paper P1-48, March 30–April 2, (2015) Budapest, Ungarn, ISBN 978-963-12-1257-0.
- [4] F. Sen, T. Kasper, U. Bergmann, R. Hegner and B. Atakan, Partial Oxidation of Methane at Elevated Pressures and Effects of Propene and Ethane as Additive: Experiment and Simulation, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **229**, (2015), 955–976.
- [5] F. Sen, B. Shu, T. Kasper, J. Herzler, O. Welz, M. Fikri, B. Atakan, C. Schulz, Shock tube and plug flow reactor study of the oxidation of fuel-rich  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ -mixtures enhanced with additives, *Combustion and Flame* **169**, (2016), 307–320.

**Vorträge:**

- [6] F. Sen, T. Kasper, U. Bergmann, B. Atakan, Modellierung und Experimente zur partiellen Oxidation von Methan, 26. Deutscher Flammentag, Duisburg, Deutschland, (2013).
- [7] F. Sen, U. Bergmann, T. Kasper, B. Atakan, Homogene partielle Umsetzung von Methan bei höherem Druck mit und ohne Propenzusatz: Experiment und Simulation, Thermodynamik Kolloquium, Hamburg, Deutschland, (2013).
- [8] F. Sen, T. Kasper, U. Bergmann, B. Atakan, Partial oxidation of methane at elevated pressures and effects of propene as additive: experiment and simulation, 23<sup>rd</sup> „Journées d’Etude“ of the Belgian Section of the Combustion Institute, Brüssel, Belgien, (2014).

**Konferenzbeiträge:**

- [9] F. Sen, U. Bergmann, B. Atakan, Methane conversion at elevated pressures: Experiment and Simulation, 34<sup>th</sup> International Symposium on Combustion, Warschau, Polen, (2012).
- [10] F. Sen, U. Bergmann, B. Atakan, Methane conversion at elevated pressures: Experiment and Simulation, 26<sup>th</sup> European Symposium on Applied Thermodynamics, Potsdam, Deutschland, (2012).
- [11] F. Sen, U. Bergmann, B. Atakan, Methan Umsetzung bei höheren Drücken: Experiment und Simulation, Thermodynamik Kolloquium, Potsdam, Deutschland, (2012).
- [12] F. Sen, T. Kasper, U. Bergmann, B. Atakan, Methane conversion at elevated pressures and effects of propene as additive: Experiment and Simulation, 6<sup>th</sup> European Combustion Meeting, Lund, Schweden, (2013).
- [13] F. Sen, T. Kasper, U. Bergmann, B. Atakan, Partial oxidation of methane at elevated pressures and effects of propene and ethane as additive, 35<sup>th</sup> International Symposium on Combustion, San Francisco, USA, (2014).
- [14] F. Sen, U. Bergmann, T. Kasper, B. Atakan, Direkte partielle Oxidation von Methan bei höherem Druck und die Auswirkung von Propen und Ethan als Additiv: Experiment und Simulation, Thermodynamik Kolloquium, Stuttgart, Deutschland, (2014).

- [15] F. Sen, T. Kasper, S. Haferkamp, U. Bergmann, B. Atakan, Comparison of the activating effect of dimethyl ether and propene on the homogeneous partial oxidation of methane, 7<sup>th</sup> European Combustion Meeting, Budapest, Ungarn, (2015).



# Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

